

SÉRIE A, N° 729
N° D'ORDRE :
1498.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M^{me} RAMART-LUCAS.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DES DÉRIVÉS
ORGANOMAGNÉSIENS SUR LES TRIALCOYL-ACÉTOPHÉ-
NONES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 mars 1913, devant la Commission d'Examen.

MM. HALLER, *Président.*
JEAN PERRIN, *Examineurs.*
BLAISE,

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1913

RIE A, N° 729.
N° D'ORDRE :
1498.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

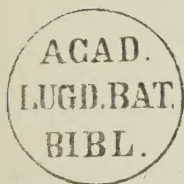
PAR

M^{me} RAMART-LUCAS.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DES DÉRIVÉS
ORGANOMAGNÉSIENS SUR LES TRIALCOYL-ACÉTOPHÉ-
NONES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le // mars 1913, devant la Commission d'Examen



MM. HALLER, *Président.*
JEAN PERRIN, } *Examineurs.*
BLAISE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55

1913

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	CH. WOLF. J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	GASTON BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VELAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
Professeurs.....	H AUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND...	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	ÉMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Mathématiques générales.
	N.....	Histologie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints...	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A MON CHER MAITRE

M. LE PROFESSEUR A. HALLER,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueux attachement.

A LA MÉMOIRE
DE
MES PARENTS.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DES DÉRIVÉS ORGANOMAGNÉSIENS SUR LES TRIALCOYLACÉTOPHÉNONES.

INTRODUCTION.

Dès les débuts de la Chimie organique, les chimistes se sont attachés à étudier tout particulièrement les caractères et les réactions des composés organiques à fonctions simples et, en présence de la régularité de ces caractères fonctionnels, ils furent tout naturellement amenés à généraliser chaque réaction.

L'expérience leur montra rapidement que les corps à fonctions complexes jouissaient très souvent de propriétés spéciales et que, même dans les composés à fonction unique, les réactions fonctionnelles n'étaient pas indépendantes du reste de la molécule. Suivant les cas, ces réactions peuvent en effet être profondément modifiées ou faire complètement défaut. C'est ainsi que des groupements très ramifiés impriment à la molécule une certaine inertie, une incapacité à s'additionner d'autres groupements et parfois une instabilité dans tout son édifice qui favorise les dédoublements et les transpositions moléculaires.

Rappelons, pour souligner ce que nous venons de dire, la facilité avec laquelle les halogénures tertiaires perdent de l'hydracide, la difficulté de remplacer leur halogène par d'autres radicaux, l'inertie des doubles liaisons des groupements cétoniques ou alcooliques à côté des chaînes très ramifiées (empêchement stérique), la faible constante d'affinité des acides trialcoylacétiques et la facilité avec laquelle ces derniers perdent leur groupe carboxyle, etc. C'est aussi dans cette catégorie de composés que se rencontrent les exemples les plus curieux de transpositions moléculaires.

Les recherches récentes de MM. A. Haller et Édouard Bauer, sur toute une classe de cétones à chaînes arborescentes, ont mis à notre disposition la matière première nécessaire à notre étude. Nous nous sommes en effet adressée aux trialcoylacétophénones et nous avons fait réagir sur ces molécules des dérivés organomagnésiens afin d'obtenir des alcools tertiaires très ramifiés. C'est l'étude de ces composés qui a fait l'objet des recherches que nous allons exposer.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne sous la haute direction de mon Maître, M. le professeur Haller. Grâce à ses conseils éclairés, j'ai pu mener à bonne fin cette étude. Qu'il me permette de lui exprimer ici ma très vive reconnaissance et mon respectueux attachement.

Nous tenons aussi à remercier M. Bauer, préparateur de M. Haller, pour l'aide bienveillante qu'il nous a toujours si obligeamment prêtée.

PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DES DÉRIVÉS ORGANOMAGNÉSIENS
SUR LES TRIALCOYLACÉTOPHÉNONES.

En faisant agir des dérivés organomagnésiens sur les cétones, on obtient, en général, les alcools tertiaires correspondants ou leurs produits de déshydratation. On connaît cependant des cas où cette réaction ne conduit pas aux dérivés cherchés. Ainsi les cétones qui, par suite de la présence de radicaux électronégatifs dans leur molécule, possèdent une grande tendance à l'énolisation, ne donnent que des rendements très faibles ou même nuls en carbinol.

Un autre cas se présente chez les cétones à chaîne très ramifiée ou possédant en α par rapport au groupe cétonique de nombreuses substitutions (empêchement stérique). La fonction cétonique est alors en général masquée aux autres réactifs habituels, tels que la phénylhydrazine, la semicarbazide, l'hydroxylamine, etc.

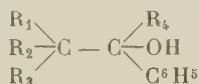
Un exemple nous en est fourni par l'hexaméthylacétone qui ne réagit pas sur les dérivés organomagnésiens, et qui ne donne ni oxime, ni semicarbazone. Enfin, le réactif de Grignard peut parfois provoquer des migrations moléculaires et conduire à des molécules d'une constitution différente de celle prévue par l'équation normale de la réaction. C'est ainsi que le chlorure de benzylmagnésium en réagissant sur le trioxyméthylène ne fournit pas d'alcool phényléthylque, mais de l'alcool orthotoluique ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ TIFFENEAU et DELANGE, *Comptes rendus*, t. CXXXVII, 1903, p. 573. — GRIGNARD, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXIX, p. 953.

Il était à prévoir que les trialcoylacétophénones qui donnent, malgré leur chaîne ramifiée, des oximes et des semicarbazones, réagiraient aussi, normalement, sur les dérivés organomagnésiens.

Les trialcoylacétophénones dont nous nous sommes servie ont été préparées par la méthode de MM. Haller et Bauer ⁽¹⁾, par alcoylations successives des alcoylphénylcétones sodées, au moyen de l'amidure de sodium.

Les iodures de méthyl- et d'éthylmagnésium, ainsi que les halogénures de benzyl- et phénylmagnésium, réagissent normalement sur les trialcoylacétophénones que nous avons employées. Nous avons ainsi obtenu les carbinols cherchés répondant à la formule générale



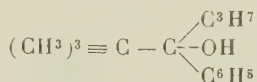
R_1, R_2, R_3 étant des radicaux alcoylés et R_4 un radical alcoylé ou arylé. Ce sont des liquides peu mobiles, sans odeur spéciale, et distillant sans décomposition sous pression réduite. Distillés à la pression ordinaire, ils se déshydratent partiellement ou subissent des transformations plus profondes.

La fonction alcoolique ne peut être mise en évidence par aucun des réactifs ordinaires et nous n'avons pu obtenir ni phényluréthane, ni un dérivé benzoylé ou acétylé. Le chlorure de thionyle semble réagir sur ces alcools en donnant des chlorures correspondants; mais, sauf dans le cas du pseudo-butyldiphénylcarbinol qui nous a fourni un produit cristallisé, nous n'avons obtenu que des huiles indistillables.

Par contre, les iodures de propyl- et d'isopropylma-

⁽¹⁾ A. HALLER et E. BAUER, *Comptes rendus*, t. CXLVII, p. 824, et t. CXLVIII, p. 70.

gnésium ont réagi différemment. Au lieu d'obtenir le carbinol cherché



nous avons trouvé l'alcool provenant de la réduction de la triméthylacétophénone. Le réactif de Grignard a donc agi, dans ce cas, comme un réducteur. Cet exemple n'est d'ailleurs pas isolé : certains auteurs ont déjà signalé l'action réductrice des dérivés organomagnésiens.

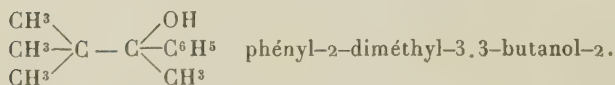
M. Bouveault ⁽¹⁾ en a donné un exemple très remarquable en préparant l'alcool triméthyléthylique par condensation à -15° du chlorure de butylmagnésium tertiaire sur le formiate d'éthyle. M. Tschelinzew ⁽²⁾, en faisant réagir l'iodure d'isopropyle sur le magnésium, a obtenu un mélange de propylène et de propane provenant de la réduction du premier. Dans notre cas, la réduction a porté sur la fonction cétone.

Cette première Partie de notre travail se composera de deux Chapitres; dans le premier, nous étudierons l'action des dérivés organomagnésiens sur la triméthylacétophénone; dans le second, la réaction de ces mêmes dérivés sur les diéthylméthyl- et triéthylacétophénones.

⁽¹⁾ BOUVEAULT, *Comptes rendus*, 1904, p. 1108.

⁽²⁾ TSCHELINZEW, *Journ. russe de Phys. et de Chim.*, t. XXXVI, p. 549-554.

CHAPITRE I.

Action des dérivés organomagnésiens
sur la triméthylacétophénone.I. -- ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM
SUR LA TRIMÉTHYLACÉTOPHÉNONE

Lorsqu'à une solution d'iodure de méthylmagnésium dans l'éther anhydre, on ajoute de la triméthylacétophénone, il se produit une vive réaction et l'on observe au bout de quelque temps un abondant dépôt cristallin.

Après avoir maintenu le mélange à l'ébullition pendant 2 heures, on le laisse refroidir. On décompose ensuite le liquide, soit en le versant sur de la glace acidulée avec de l'acide chlorhydrique, soit en introduisant de l'eau dans le ballon même où la réaction s'est faite, en ayant soin de refroidir.

On reprend par de l'éther, on lave d'abord à l'eau, puis au carbonate de soude. On sèche, on évapore l'éther au bain-marie; le résidu est ensuite distillé sous pression réduite. Les premières gouttes de liquide distillent avant 100° sous 15^{mm} et possèdent une odeur spéciale assez pénétrante.

Le thermomètre monte alors rapidement vers 110° et, de 110° à 115° sous la même pression, il passe un liquide incolore qui ne laisse pas de résidu au fond du ballon. Après plusieurs rectifications, on l'obtient distillant d'une façon constante à 116°-117° sous 15^{mm}.

En partant de 60^g de cétone, nous avons obtenu 54^g de carbinol au lieu de 64^g qu'exige la théorie, soit un rendement de 84 pour 100 en produit pur.

Analyse. — Substance, 0^g,2481; CO², 0^g,7335; H²O, 0^g,2255.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹² H ¹⁸ O.
C.....	80,63	80,9
H.....	10,09	10,1

Ces nombres correspondent bien à la formule du phényl-2-diméthyl-3.3-butanol-2.

Réfraction moléculaire à 25°. Densité à 25°. $D_4^{25} = 0,97075$.

	α .	D.	β .	γ .
Indice de réfraction.....	1,50945	1,51351	1,52442	1,53144
Réfraction spécifique....	0,3079	0,3099	0,3154	0,3189
» moléculaire..	54,82	55,16	56,14	56,77
Calculé pour C ¹² H ¹⁸ O $\frac{1}{3}$.	55,20	55,54	56,33	57,01
Différence.....	-0,38	-0,38	-0,19	-0,24

	Trouvé.	Calculé.	Différence.
Dispersion ($\beta - \alpha$).....	1,32	1,13	+0,19
» ($\gamma - \alpha$),.....	1,95	1,81	+0,14

Le phényl-2-diméthyl-3.3-butanol-2 est un liquide incolore, peu mobile, et qui ne cristallise pas, même à -40°. Chauffé à la pression ordinaire il se déshydrate, et nous verrons plus loin que c'est un moyen d'obtenir assez facilement le carbure qui en dérive.

Ce carbinol ne se combine pas à l'isocyanate de phényle pour donner une phényluréthane; si l'on chauffe le mélange, il y a déshydratation du carbinol et formation de diphénylurée. Vis-à-vis de l'acide formique, il ne se comporte pas comme le triphénylcarbinol et ses analogues qui, chauffés avec cet acide, fournissent des carbures (triphénylméthane), avec dégagement d'acide carbonique. L'anhydride acétique, le chlorure d'acétyle et l'acide formique agissent comme déshydratants en donnant le carbure non saturé.

Oxydation par l'acide chromique du phényl-2-diméthyl-3.3-butanol-2. — Nous avons traité cet alcool en solution acétique par la quantité d'acide chromique correspondant à 4^{at} d'oxygène pour 1^{mol} de carbinol, soit : 10^g de ce dernier et 15^g d'acide chromique.

Nous avons remarqué un dégagement de chaleur appréciable en même temps que la liqueur prenait une teinte brune, et qu'il se dégageait une petite quantité d'anhydride carbonique.

Après avoir ajouté tout l'acide chromique, nous avons chauffé encore 3 heures au bain-marie jusqu'à ce que la solution présentât une coloration verte; nous avons ensuite ajouté de l'eau et épuisé plusieurs fois à l'éther. La solution étherée fut alors lavée au carbonate de soude qui lui enleva des traces d'acide benzoïque, caractérisé par son point de fusion (121°), sa solubilité dans l'eau et sa facilité de sublimation. La partie neutre, débarrassée de l'éther, fut soumise à la distillation sous pression réduite. Nous avons ainsi trouvé :

1° Un produit passant à 100° environ, sous 15^{mm}, et possédant une forte odeur d'acétophénone;

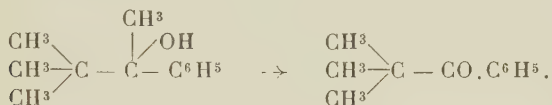
2° Un produit en quantité plus faible que le précédent, distillant à 105°-110° sous 15^{mm}.

Afin de caractériser les cétones contenues dans ces deux fractions, nous les avons traitées séparément par du chlorure de zinc-hydroxylamine. La partie distillant à 100° sous 15^{mm} nous a donné une oxime fondant à 58°-59°, que nous avons identifiée avec l'oxime de l'acétophénone.

Avec la deuxième partie, nous avons obtenu une oxime fondant à 163°-164°, que nous avons identifiée avec celle de la triméthylacétophénone.

Ces résultats sont conformes à ceux que pouvait nous donner un carbinol de la constitution du phényl-2-

diméthyl-3.3-butanol-2. L'oxydation se portant sur le groupe méthyle, voisin de la fonction alcool, nous donne de la triméthylacétophénone



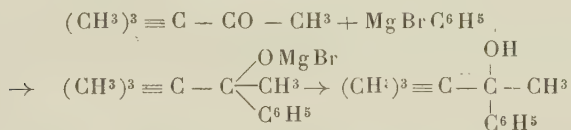
Le groupe pseudo-butyle, plus résistant, est plus difficilement atteint en donnant un mélange d'acétophénone et d'acide benzoïque



La constitution du produit provenant de l'action de l'iodeure de méthylmagnésium sur la triméthylacétophénone semble donc bien établie.

Ce même carbinol a été encore obtenu par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la pinacoline.

Action du bromure de phénylmagnésium sur la pinacoline. — Le bromure de phénylmagnésium, réagissant sur la pinacoline, devait nous conduire normalement au phényl-2-diméthyl-3.3-butanol-2



La réaction semble se faire dans le sens indiqué et, comme nous le verrons plus loin, nous avons bien recueilli un produit passant à la même température que le carbinol obtenu précédemment; mais quelles qu'aient été les conditions où nous nous soyons placée, le liquide soumis à l'analyse élémentaire nous a toujours donné des nombres trop faibles en carbone.

L'étude des produits de déshydratation (*voir* p. 40), nous a montré que nous étions cependant bien en présence du carbinol cherché, mais que ce dernier était mélangé à une petite quantité d'un corps plus riche en oxygène et inséparable par distillation.

Pensant que cette impureté pouvait être une cétone provenant de la condensation de la pinacoline sur elle-même, nous avons traité le produit par de la semicarbazide. Nous n'avons pu isoler de semicarbazone, et le produit distillé dans le vide, en évitant les surchauffes, n'a pas laissé de résidus.

Les conditions dans lesquelles nous nous sommes placée pour obtenir le carbinol sont les suivantes :

Essai I. — Nous avons employé un léger excès de bromure de phénylmagnésium dissous dans de l'éther anhydre, et, après avoir ajouté la pinacoline, nous avons chauffé 3 heures au bain-marie. Nous avons décomposé le produit en le versant sur de la glace.

Essai II. — Nous avons ajouté, tout en maintenant le liquide froid, 0^{mol},5 de pinacoline à 1^{mol} de bromure de phénylmagnésium, puis nous avons abandonné le tout pendant 12 heures à la température ordinaire. Le dérivé organomagnésien a été décomposé en le versant dans une solution de chlorure d'ammonium à 0°.

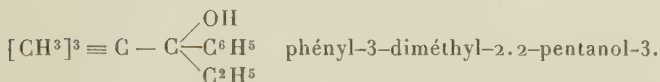
Essai III. — Pour 1^{mol} de bromure de phénylmagnésium, nous avons ajouté 2^{mol} de pinacoline sans refroidir, puis nous avons décomposé presque aussitôt en versant le tout sur de la glace.

Dans toutes ces opérations, nous avons obtenu le même produit constitué par un liquide incolore distillant presque intégralement à 116°-118° sous 16^{mm}.

Analyses.

	I.	II.	III.
Substance.....	g 0,2132	g 0,1637	g 0,1954
CO ²	0,6235	0,4792	0,5686
H ² O.....	0,1944	0,1595	0,1865

	Trouvé pour 100.			Calculé pour C ¹² H ¹⁸ O.
	I.	II.	III.	
C.	79,75	79,83	79,45	80,89
H.	10,1	10,81	10,50	10,1

II. — ACTION DE L'IODURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM
SUR LA TRIMÉTHYLACÉTOPHÉNONE

Nous nous sommes placée dans les mêmes conditions que pour la préparation du carbinol précédent. A 50^g d'iodure d'éthyle dissous dans de l'éther anhydre, nous avons ajouté 8^g de magnésium, puis, après disparition complète du métal, nous avons fait tomber goutte à goutte dans le mélange 50^g de triméthylacétophénone. La réaction fut assez vive et, contrairement au cas précédent, le composé organomagnésien fut soluble dans l'éther. Après l'introduction de toute la cétone, nous avons chauffé 3 heures au bain-marie, puis décomposé le dérivé magnésien en versant le liquide sur de la glace additionnée d'acide chlorhydrique. Nous avons terminé l'opération comme il est indiqué plus haut.

La presque totalité du produit a distillé entre 110^o et 120^o sous 11^{mm}. En fractionnant, nous avons eu un liquide passant régulièrement à 115^o-116^o sous 11^{mm}.

Analyses.

	I.	II.
Substance.....	g 0,2042	g 0,1995
CO ²	0,6052	0,5930
H ² O.....	0,1879	0,1850

	Trouvé pour 100.		Calculé pour C ¹³ H ²⁰ O.
	I.	II.	
C.....	80,83	81,15	81,25
H.....	10,22	10,30	10,40

Réfraction moléculaire à 25°. Densité à 25°. D₄²⁵ = 0^s,9119.

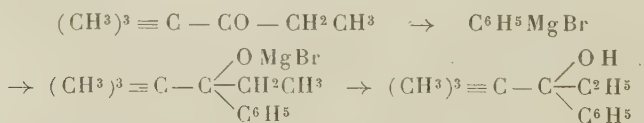
	α.	D.	β.
Indice de réfraction....	1,50645	1,51051	1,52010
Réfraction spécifique....	0,3091	0,3112	0,3161
» moléculaire..	59,35	59,75	60,69
Calculé pour C ¹³ H ²⁰ O ₃ ..	59,79	60,18	60,99
Différence.....	-0,44	-0,43	-0,3

	Calculé.	Trouvé.	Différence.
Dispersion (β - α)....	1,20	1,34	+0,14

En partant de 70^g de triméthylacétophénone, nous avons trouvé 51^g de carbinol, soit un rendement de 85 pour 100.

Le phényl-3-diméthyl-2.2-pentanol-3 est un liquide incolore, assez peu mobile, d'odeur analogue à celle du carbinol précédent, et distillant à 115°-116° sous 11^{mm}. Chauffé à la pression ordinaire, il se déshydrate partiellement.

Synthèse du même alcool par l'action du bromure de phénylmagnésium sur la méthylpinacolone. — Comme pour l'expérience précédente, il nous a paru intéressant de contrôler ces résultats par la synthèse de ce carbinol au moyen du bromure de phénylmagnésium sur la méthylpinacolone



Nous avons opéré de la façon suivante : dans 50^g d'éther anhydre, nous avons introduit 5^g de magnésium,

puis 35^g de bromure de phényle. La réaction s'est effectuée régulièrement et, quand au bout de 1 heure 30 minutes le dérivé magnésien se fut formé, nous avons ajouté par petites portions, à l'aide d'un entonnoir à robinet, 20^g de méthylpinacoline. Après avoir introduit toute la cétone, nous avons chauffé encore 2 heures au bain-marie, puis nous avons décomposé le dérivé organomagnésien en versant le tout sur un mélange de glace et d'acide chlorhydrique dilué; la solution étherée, séparée par décantation, a été traitée comme d'habitude. En distillant le résidu, d'abord à la pression ordinaire, nous avons constaté qu'il ne passe pas de produits avant 100°. Après avoir continué la distillation sous pression réduite, nous avons obtenu une fraction assez importante passant à 50°-60° sous 15^{mm} et constituée par de la méthylpinacoline non entrée en réaction. Le thermomètre est monté alors rapidement vers 115°, et nous avons recueilli 7^g d'une fraction passant à 116°-120° sous 15^{mm}. Après rectification, le produit a distillé à 118°-120° sous la même pression.

Les rendements sont, comme on le voit, très faibles et, quelles que soient les conditions dans lesquelles on se place, on ne réussit pas à les améliorer.

Analyse. — Substance, 0^g,1614; CO₂, 0^g,4797; H²O, 0^g,1495.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹³ H ²⁰ O.
C.	81,05	81,25
H.	10,29	10,4

Cette réaction montre que, vis-à-vis du bromure de phénylmagnésium, l'activité fonctionnelle de la méthylpinacoline est très affaiblie : en effet, alors que les rendements avec la pinacoline sont passables, ceux obtenus avec la méthylpinacoline sont médiocres. L'introduction de deux groupes méthyle dans la pinacoline rend la fonction cétone encore moins active, car en essayant de faire

réagir le bromure de phénylmagnésium sur la diméthylpinacolone, ou pentaméthylacétone, nous n'avons plus obtenu aucune réaction.

Cette inertie se manifeste donc plus rapidement vis-à-vis des dérivés organomagnésiens que vis-à-vis de l'hydroxylamine, car la pentaméthylacétone forme encore une oxime, et ce n'est que l'hexaméthylacétone ⁽¹⁾ qui ne réagit plus avec l'hydroxylamine.

III. — ACTION DE L'IODURE D'ISOPROPYLMAGNÉSIUM SUR LA TRIMÉTHYLACÉTOPHÉNONE.

Nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour les réactions précédentes et, *a priori*, nous espérions obtenir des résultats analogues.

Nous avons constaté un échauffement quand nous avons ajouté la cétone au composé organomagnésien. Après le traitement habituel, nous avons distillé le produit obtenu sous pression réduite. Le liquide a passé presque intégralement à 114°-116° sous 15^{mm}.

Ce point d'ébullition est inférieur au point d'ébullition du phényl-3-diméthyl-2,2-pentanol-3, passant à 119°-120° sous la même pression, et supérieur à celui de la triméthylacétophénone distillant à 106°-107° sous 14^{mm}.

Abandonné à lui-même, le liquide obtenu s'est pris au bout de 2 jours en une masse butyreuse. Nous l'avons alors traité par le chlorhydrate d'hydroxylamine en milieu alcoolique afin de séparer la triméthylacétophénone non entrée en réaction, et nous avons distillé sous pression réduite le produit obtenu. Nous avons ainsi isolé une première fraction passant à 114°-116° sous 16^{mm}, et une deuxième fraction à 134°-136° sous la même pres-

(1) A. HALLER et Ed. BAUER, *Comptes rendus*, t. CL, 1910, p. 582

sion. Cette dernière, qui est importante est constituée, par l'oxime de la triméthylacétophénone fondant à 164°.

La fraction 114°-116°, qui, par refroidissement, s'est prise en une masse cristalline fondant vers 40°, nous a donné à l'analyse un résultat inattendu. Les nombres trouvés, au lieu de correspondre à la formule $C^{14}H^{22}O$,

qui serait celle du carbinol $(CH^3)^3 \equiv C - C \begin{array}{l} \nearrow OH \\ \searrow C^3H^7 \\ \quad C^6H^5 \end{array}$ cherché,

répondaient à la formule $C^{11}H^{16}O$ qui est celle du phényl-1-diméthyl-2.2-propanol-1 $(CH^3)^3 \equiv C - CHOH - C^6H^5$.

Analyses.

	I.	II.	III.
Substance.	g 0,2382	g 0,1446	g 0,2034
CO ²	0,7066	0,4285	0,6060
H ² O.	0,2116	0,1298	0,1853

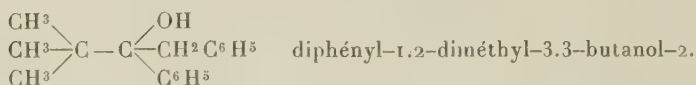
	Trouvé pour 100.			Calculé pour	
	I.	II.	III.	C ¹¹ H ¹⁶ O.	C ¹⁴ H ²² O.
C.	80,73	80,83	81,25	80,49	81,55
H.	9,85	9,97	10,12	9,8	10,68

Ces analyses, ainsi que le point d'ébullition du produit, nous ont montré que la réaction s'était effectuée dans le sens d'une réduction de la triméthylacétophénone par le réactif de Grignard. Dans le but d'identifier cet alcool, la fraction 114°-116° a été traitée par de l'isocyanate de phényle au sein de la ligroïne.

Nous avons isolé au bout de quelques jours un précipité cristallin qui, purifié, fondait à 108°-109°. Nous avons également obtenu cette phényluréthane en traitant par de l'isocyanate de phényle le phényl-1-diméthyl-2.2-propanol-1, mis obligeamment à notre disposition par MM. Haller et Bauer.

Action de l'iodure de propylmagnésium sur la triméthylacétophénone. — En faisant agir l'iodure de propylmagnésium sur la triméthylacétophénone, toujours dans les mêmes conditions, nous avons obtenu des résultats absolument identiques à ceux constatés avec le dérivé organomagnésien isomère. Le produit isolé avait la composition du phényl-1-diméthyl-2.2-propanol-1 et sa phényluréthane fondait à 108°-109°.

IV. — ACTION DU CHLORURE DE BENZYL MAGNÉSIUM
SUR LA TRIMÉTHYLACÉTOPHÉNONE



Nous nous sommes placée dans les mêmes conditions que pour les condensations précédentes. Nous avons employé le composé organomagnésien en léger excès par rapport à la triméthylacétophénone. La réaction est très vive, et chaque fois qu'une goutte de cétone tombe dans le ballon, il se produit une coloration rouge qui disparaît rapidement, et l'éther entre en ébullition.

Après avoir chauffé au bain-marie pendant 5 heures, nous avons versé le contenu du ballon sur un mélange de glace et d'acide chlorhydrique étendu, et nous avons opéré de la façon habituelle.

Le produit de réaction, distillé sous pression réduite, nous a donné :

1° Une fraction passant à 150°-155° sous 11^{mm}, constituée par du dibenzyle fondant à 52°;

2° Une partie beaucoup plus importante passant régulièrement à 175°-185° sous 11^{mm}.

Les résidus de distillation sont insignifiants, les rendements en produit pur distillant à 175°-178° sous 11^{mm} sont de 75 pour 100.

Analyse. — Substance, 0^g,2633; CO², 0^g,8231; H²O, 0^g,2066.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁸ H ²² O pour 100.
C.....	85,26	85,04
H.....	8,72	8,66

L'analyse nous permet donc d'assigner à ce composé la formule du diphenyl-1.2-diméthyl-3.3-butanol-2, que nous justifierons d'ailleurs plus loin, en étudiant son produit de déshydratation.

Cet alcool se présente sous la forme d'un liquide ⁽¹⁾ incolore, très peu mobile, soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool.

La quantité de dibenzyle qui se forme peut être diminuée si l'on ne met pas d'excès d'organomagnésien. La cétone dont nous sommes partie possède un point d'ébullition assez différent de l'alcool, pour qu'on puisse facilement séparer par fractionnement la portion qui n'est pas entrée en réaction.

Oxydation du diphenyl-1.2-diméthyl-3.3-butanol-2. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant, nous avons introduit 10^g de carbinol en solution dans de l'acide acétique, puis nous avons ajouté par petites portions la quantité

⁽¹⁾ Il nous faut signaler que, dans une opération, nous avons obtenu cet alcool parfaitement cristallisé fondant à 50°-51°. Le point de fusion se rapproche de celui du dibenzyle, mais le mélange des cristaux fond déjà à la température ordinaire.

Nous ne sommes jamais parvenue à reproduire ces cristaux et le carbinol liquide que nous obtenions ne cristallisait pas, même après amorçage avec le produit solide.

D'ailleurs le produit solide et le produit liquide présentent des propriétés absolument identiques, tant au point de vue de l'analyse qu'au point de vue des produits qui en dérivent (produits d'oxydation du carbure). Nous sommes portée à croire que le produit liquide contient des traces de dibenzyle, qui l'empêchent de cristalliser, plutôt que de lui attribuer une autre formule, même stéréochimique.

d'acide chromique correspondant à 3^{at} d'oxygène pour 1^{mol} de carbinol. Soit 8^s,2.

Nous n'avons pas observé de dégagement appréciable d'anhydride carbonique. La réaction s'est faite avec un grand dégagement de chaleur. Après avoir ajouté tout l'acide chromique, nous avons chauffé 2 heures au bain-marie jusqu'à coloration verte du mélange, puis nous avons abandonné le tout pendant 12 heures. La solution éthérée, provenant de l'extraction du produit de réaction, fut agitée à plusieurs reprises avec du carbonate de soude.

Dans la liqueur alcaline, neutralisée par de l'acide sulfurique étendu, nous avons trouvé de l'acide benzoïque caractérisé par son point de fusion 121°.

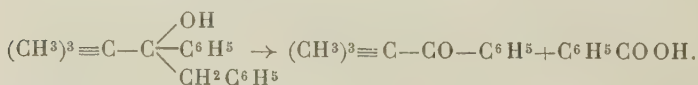
La liqueur, éthérée neutre, nous a donné à la distillation sous pression réduite :

1° Une fraction passant à 100°-115° sous 15^{mm} et constituée par de la triméthylacétophénone que nous avons caractérisée par son oxime fondant à 164°.

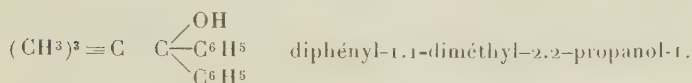
2° Une fraction passant vers 180° sous 15^{mm} et constituée par de l'alcool tertiaire inaltéré.

3° Un corps cristallisé en fines aiguilles blanches fondant à 131° et auquel l'analyse assigne la formule brute C¹⁸H²⁰O. Nous verrons plus loin que ce même corps a été obtenu dans l'oxydation du carbure résultant de la déshydratation du diphenyl-1.2-diméthyl-3.3-butanol-2.

Ce résultat coïncide bien avec la formule admise; le radical butyl tertiaire a résisté à l'oxydation et la rupture s'est faite selon l'équation (1)



(1) Nous devons signaler que la triméthylacétophénone soumise par nous à l'oxydation chromique n'a pas été altérée dans ces conditions.

V. — ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM
SUR LA TRIMÉTHYLACÉTOPHÉNONE

Nous avons obtenu cet alcool dans les mêmes conditions que son homologue supérieur que nous venons de décrire, en faisant tomber goutte à goutte la solution étherée de triméthylacétophénone sur le bromure de phénylmagnésium. La réaction a été assez vive pour provoquer l'ébullition de l'éther. Nous n'avons pas observé de dépôt cristallin, mais le produit a pris une consistance gélatineuse. Après addition de toute la cétone, nous avons chauffé encore 3 heures au bain-marie, puis décomposé et traité le produit comme de coutume.

Distillé sous pression réduite, le liquide a fourni d'abord un peu de bromure de phényle employé en excès, puis, vers 180° sous 11^{mm}, on a recueilli l'alcool cherché. Il n'est pas resté de résidu appréciable au fond du ballon. Après rectification, nous avons obtenu un produit très peu mobile, distillant à 178°-180° sous 11^{mm}.

3^g de magnésium, 22^g de bromure de phényle (4^g d'excès) et 10^g de triméthylacétophénone nous ont donné 9^g d'alcool, soit un rendement de 70 pour 100 en produit pur.

Analyses.

	I.		II.
	g		g
Substance.	0,2001		0,2307
CO ²	0,6210		0,7208
H ² O.	0,1497		0,1732
	Trouvé pour 100.		Calculé
			pour
	I.	II.	C ¹⁵ H ²⁰ O.
C.	84,64	85,21	85,00
H.	8,31	8,34	8,33

Réfraction moléculaire à 25°. Densité à 25°. $D_4^{25} = 1,0515$.

	α .	D.	β .	γ .
Indice de réfraction.....	1,56800	1,57306	1,58595	1,59714
Réfraction spécifique....	0,3111	0,3134	0,3191	0,3241
» moléculaire..	74,67	75,22	76,59	77,78
Calculé pour $C^{17}H^{20}O_4$ =	74,50	75,03	76,22	77,26
Différence.....	+0,17	+0,19	+0,37	+0,52

Calculé. Trouvé. Différence.

Dispersion ($\alpha - \beta$)	1,72	1,82	+0,11
» ($\alpha - \gamma$)	2,76	3,11	+0,35

Ces résultats nous permettent d'assigner à ce composé la formule du diphényl-1.1-diméthyl-2.2-propanol-1.

Nous avons soumis ce carbinol à l'oxydation dans les mêmes conditions que le diphényl-1.2-diméthyl-3.3-butanol-2. Pendant la réaction, nous avons observé un dégagement abondant d'anhydride carbonique.

L'opération terminée, nous avons étendu d'eau et opéré comme précédemment. La solution alcaline ne contenait pas d'acide. La solution étherée, distillée sous pression réduite, puis rectifiée, nous a donné deux portions d'où nous avons pu isoler :

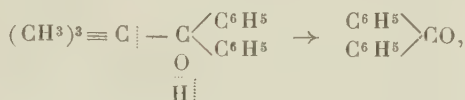
1° Une petite quantité d'un produit passant vers 100°, sous 20^{mm}, constitué par de l'acétophénone que nous avons caractérisée par sa semicarbazone fondant à 202°;

2° Une partie plus importante distillant vers 180° sous 20^{mm}.

Afin d'isoler les cétones qui pouvaient s'y trouver, nous avons traité cette fraction par du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de soude en milieu acétique. Nous avons ainsi obtenu une huile, au sein de laquelle se sont déposés des cristaux que nous avons pu, après purification, identifier avec la semicarbazone de la benzophénone fondant à 164°.

L'oxydation du diphényl-1.1-diméthyl-2.2-propanol-1 nous a donc donné : de l'anhydride carbonique, de l'acétophénone et de la benzophénone.

La formule que nous avons adoptée n'explique que très imparfaitement ces résultats. Alors que la formation de benzophénone et d'acide carbonique peut s'interpréter suivant le schéma



la présence d'acétophénone paraît inexplicable avec la formule $(\text{CH}^3)^3 \equiv \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup (\text{C}^6\text{H}^5)^2 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$. Nous reviendrons d'ailleurs plus tard sur ce point.

Comme dans les alcools précédents, la fonction carbinol ne peut être mise en évidence ni par la préparation d'une phényluréthane, ni par celle d'un éther benzoïque. Par contre, le chlorure de thionyle nous a donné dans ce cas de meilleurs résultats et nous avons pu, par ce moyen, obtenir un éther chlorhydrique parfaitement cristallisé.

Action du chlorure de thionyle. — A 10^g de diphényl-1.1-diméthyl-2.2-propanol-1, nous avons ajouté 8^g de chlorure de thionyle (un excès). Le mélange s'est échauffé et nous avons constaté un dégagement d'anhydride sulfureux. Après avoir abandonné le tout quelques heures à la température ordinaire, nous avons évaporé l'excès de chlorure de thionyle en chauffant le mélange au bain-marie sous pression réduite.

Le produit de la réaction ne tarda pas à cristalliser. Purifié, il se présente sous la forme de beaux cristaux fondant à 70°-71°, solubles dans l'éther, moins solubles dans l'éther de pétrole.

Analyse. — Substance, 0^g,1544; CO², 0^g,4479; H²O, 0^g,1008.

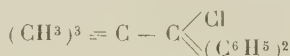
	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁹ Cl.
C	79,11	79,08
H	7,25	7,35

Dosage du chlore (volumétrique). — Nous avons effectué ce dosage en faisant d'abord bouillir un poids donné du chlorure avec de la potasse alcoolique pendant 30 minutes, puis nous avons évaporé à sec, repris par de l'eau et dosé le chlore à l'aide de solutions titrées de nitrate d'argent et de sulfocyanure de potassium.

Substance, 0^g, 2046; $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10} = 8\text{cm}^3$

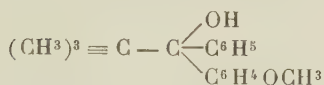
	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁹ Cl.
Cl	13,86	13,73

Cette analyse et le mode de préparation de ce chlorure nous permettent de lui attribuer la formule



Afin de démontrer qu'il n'y a pas eu de transposition moléculaire dans cette réaction, nous avons traité ce chlorure par de l'acétate d'argent, puis nous avons saponifié par de la potasse l'éther acétique huileux obtenu. Nous avons ainsi régénéré l'alcool dont nous étions partie. Celui-ci, traité par le chlorure de thionyle, nous a donné à nouveau le chlorure fondant à 71°-72°. Nous nous trouvons donc bien en présence de l'éther chlorhydrique du diphényl-1.1-diméthyl-2.2-propanol-1 ou diphényl-1.1-chloro-1-diméthyl-2.2-propane.

VI. — ACTION DU BROMURE D'ANISYLMAGNÉSIUM
SUR LA TRIMÉTHYLACÉTOPHÉNONE



phényl-1-anisyl-1-diméthyl-2.2-propanol-1.

Nous avons opéré toujours dans les mêmes conditions. Le composé organomagnésien réagit assez vivement sur la triméthylacétophénone. Après addition de la cétone, nous avons chauffé quelques heures, puis décomposé par de l'eau, et procédé comme dans les cas précédents.

Nous avons remarqué dans la solution étherée de petits cristaux miroitants : ils fondent à 172°, point de fusion du dianisyle, composé qui se forme toujours secondairement dans l'action du bromure d'anisyle sur le magnésium.

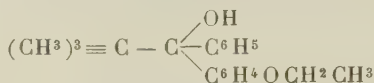
Après distillation du résidu et rectification, nous avons obtenu un produit passant à 210°-215° sous 15^{mm}. Ce liquide très épais n'a cristallisé que lentement. Les cristaux purifiés fondent à 67°-68°.

Analyses.

	I.	II.
Substance.....	^g 0,2262	^g 0,1483
CO ²	0,6618	0,4360
H ² O.....	0,1653	0,1071

	Trouvé pour 100.		Calculé pour C ¹⁸ H ²² O ² .
	I.	II.	
C.....	79,80	80,18	80,0
H.....	8,12	8,02	8,1

VII. — ACTION DU BROMURE DE 1.4-PHÉNÉTYLMAGNÉSIUM
SUR LA TRIMÉTHYLACÉTOPHÉNONE



phényl-1-phénétyl-1-diméthyl-2.2-propanol-1.

La réaction se passe exactement comme pour le phényl-1-anisyl-1-diméthyl-2.2-propanol-1, et ici encore, comme produit secondaire, nous avons isolé du diphénétyle fondant à 174°-176°.

Les rendements ont été de 80 pour 100.

Analyse. — Substance, 0^g, 2040; CO², 0^g, 5981; H²O, 0^g, 1535.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁴ O ² .
C	79,96	80,28
H	8,36	8,45

Ces nombres correspondent bien à la formule du phényl-1-phénétyl-1-diméthyl-2.2-propanol-1. C'est un liquide très épais distillant à 215°-220° sous 15^{mm} et possédant les mêmes propriétés que son homologue inférieur.

CHAPITRE II.

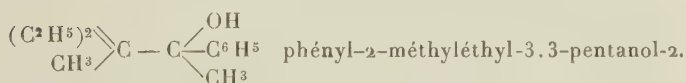
Action des dérivés organomagnésiens sur la diéthylméthylacétophénone et la triéthylacétophénone.

Dans le Chapitre précédent nous avons vu que les dérivés organomagnésiens réagissaient sur la triméthylacétophénone en donnant les alcools correspondants avec de bons rendements. Pour nous assurer que la réaction s'effectue aussi facilement avec les homologues de la triméthylacétophénone, nous avons étendu nos recherches à la diéthylméthyl- et triéthylacétophénone.

Nous avons obtenu avec ces deux cétones un certain nombre d'alcools tertiaires, mais les rendements sont, en général, inférieurs à ceux réalisés avec la triméthylacétophénone, l'aptitude réactionnelle de la fonction cétone se trouvant affaiblie.

Toutes ces réactions ont été faites comme nous l'avons indiqué dans le Chapitre précédent et, à moins de remarques particulières, nous n'en donnerons plus le détail.

I. — ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM
SUR LA DIÉTHYLMÉTHYLACÉTOPHÉNONE



La réaction est assez vive. Le produit présente au début de la distillation une coloration rouge.

La presque totalité du produit distille à 83°-84° sous 3^{mm}.

Analyse. — Substance, 0^g, 1701; CO², 0^g, 5080; H²O, 0^g, 1640.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁴ H ²² O.
C	81,45	81,55
H	10,71	10,68

Réfraction moléculaire à 25°. Densité à 25°. D₄²⁵ = 0^g, 9781.

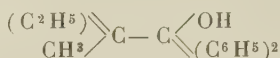
	α.	D.	β.
Indice de réfraction.....	1,51692	1,52061	1,52986
Réfraction spécifique	0,3093	0,3111	0,3157
» moléculaire....	63,71	64,09	65,05
Calculé pour C ¹⁴ H ²² O $\frac{1}{3}$..	64,38	64,77	65,66
Différence	-0,61	-0,72	-0,61

Dispersion (β-α): Calculé, 1,28. Trouvé, 1,34. Différence, + 0,06.

Le phényl-2-éthylméthyl-3.3-pentanol-2 se présente sous la forme d'un liquide incolore. Il est peu mobile et

ne cristallise pas, même à -50° . Chauffé à la pression ordinaire et, même sous 25^{mm} de pression, il se déshydrate partiellement.

II. — ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM
SUR LA DIÉTHYLMÉTHYLACÉTOPHÉNONE



diphényl-1.1-méthyléthyl-2.2-butanol-1.

L'action de la cétone sur le dérivé organomagnésien n'a pas été très vive. Le produit obtenu, séparé par distillation de petites quantités de cétone n'ayant pas réagi, a distillé à 200° - 205° sous 13^{mm} , sans décomposition. Le rendement en produit pur a été de 75 pour 100.

Analyse. — Substance, 0^g,2514: CO₂, 0^g,7810; H₂O, 0^g,2018.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁴ O.
C	84,73	15,07
H.	8,92	8,92

Réfraction moléculaire à 25° . Densité à 25° . $D_4^{25} = 0,95005$.

	α .	D.
Indice de réfraction....	1,56573	1,57026
Réfraction spécifique....	0,3117	0,3138
» moléculaire..	83,55	84,09
Calculé pour C ¹⁹ H ²⁴ O ₁₆ .	83,70	84,26
Différence.....	-0,15	-0,17

Le diphényl-1.1-méthyléthyl-2.2-pentanol-1 est un liquide incolore très épais ne cristallisant pas, même à -50° .

Distillation à la pression ordinaire. — Lorsqu'on essaie de distiller l'alcool à la pression ordinaire, on ne remarque pas, comme dans le cas des alcools précédemment étudiés, un départ d'eau que signale le crépitement bien carac-

téristique des gouttelettes d'eau se vaporisant brusquement et la formation de buées précédant la distillation du liquide. Il passe d'abord un produit très mobile, le thermomètre marquant environ 60°. Puis la colonne mercurielle monte rapidement pour se fixer aux environs de 270°-290°. Ces deux fractions, redistillées, passent respectivement à 63°-64° et à 280°-290° à la pression ordinaire.

1. *Analyse de la fraction 63°-64°*. — Substance, 0^g, 1673; CO², 0^g, 5127; H²O, 0^g, 2440.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ⁶ H ¹⁴ .
C.	83,57	83,72
H.	16,1	16,28

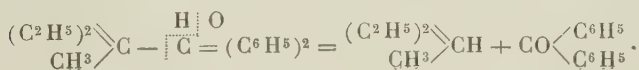
2. *Analyse de la fraction 280°-290°*. — Substance, 0^g, 2560; CO², 0^g, 8044; H²O, 0^g, 1398.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹³ H ¹⁰ O.
C.	85,7	85,7
H.	6,0	5,5

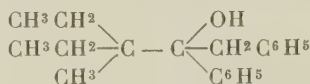
Les nombres analytiques de la fraction 1, nous conduisent à la formule d'un carbure en C³H⁷ molécule qui doit être doublée étant donné le point d'ébullition; soit C⁶H¹⁴. Ce produit répond donc à la formule brute et au point d'ébullition du diéthylméthylméthane.

L'analyse de la fraction 2 conduit à la formule C¹³H¹⁰O. Nous avons pu identifier ce produit avec la benzophénone par son point de fusion et sa semicarbazone fondant à 164°.

Ces résultats nous montrent que, par distillation à la pression ordinaire, ce carbinol se scinde intégralement en benzophénone et diéthylméthylméthane suivant l'équation



III. — ACTION DU CHLORURE DE BENZYL MAGNÉSIUM
SUR LA DIÉTHYLMÉTHYLACÉTOPHÉNONE



diphényl-1.2-méthyléthyl-3.3-pentanol-2.

La réaction est encore moins vive que la précédente. Comme dans l'action du chlorure de benzylmagnésium sur la triméthylacétophénone, chaque goutte de cétone tombant dans la solution étherée du dérivé organomagnésien y produit une coloration rouge qui disparaît rapidement.

Dans la distillation du produit obtenu, on sépare une fraction passant à 120°-130° sous 15^{mm} et contenant de la cétone non entrée en réaction. Puis, vers 150° sous la même pression, il distille du dibenzyle, et enfin, après rectification, on isole un produit passant à 200°-202° sous 15^{mm} et qui est constitué par le carbinol cherché.

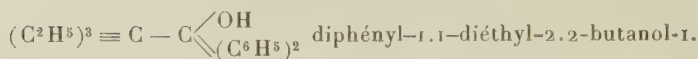
Analyse. — Substance, 0^g,1204; CO², 0^g,3762; H²O, 0^g,1002.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ²⁰ H ²⁰ O.
C.....	85,21	85,05
H.....	9,2	9,2

Réfraction moléculaire à 25°. Densité à 25°. D₄²⁵ = 0^g,9791.

	α .	D.	β .
Indice de réfraction.	1,55249	1,55696	1,57944
Réfraction spécifique.	0,31117	0,3138	0,3238
» moléculaire.	87,91	88,50	90,33
Calculé pour C ²⁰ H ²⁶ O ₆ .	88,29	88,88	90,22
Différence.	-0,38	-0,38	-1,1
	Calculé.	Trouvé.	Différence.
Dispersion ($\beta - \alpha$)	1,93	2,72	+0,51

ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM
SUR LA TRIÉTHYLACÉTOPHÉNONE



Il n'y a pas de dégagement de chaleur appréciable quand on fait tomber la cétone dans le phénylbromure de magnésium dissous dans l'éther.

On distille le produit de la réaction sous pression réduite et la plus grande partie passe à 215°-220° sous 17^{mm}. Le reste est constitué par de la triéthylacétophénone et du bromure de phénylmagnésium n'ayant pas réagi.

Analyse. — Substance, ρ , 06, 2030; CO^2 , 06, 6313; H^2O , 0, 1650.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{26}\text{O}$.
C.	84,81	85,10
H.	9,0	9,2

Le diphényl-1.1-diéthyl-2.2-butanol-1 se présente sous la forme de cristaux incolores fondant à 47°-48° très solubles dans l'alcool, l'éther et le benzène.

Distillé à la pression ordinaire, il se scinde quantitativement en triéthylméthane et benzophénone. Le triéthylméthane a été caractérisé par son point d'ébullition 95° et son analyse.

Analyse. — Substance, ρ , 06, 1220; CO^2 , 06, 3758; H^2O , 06, 1790.

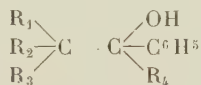
	Trouvé pour 100.	Calculé pour C^7H^{16} .
C.	84,01	84,0
H.	16,3	16,0

La benzophénone a été caractérisée par son oxime fondant à 140°.

DEUXIÈME PARTIE.

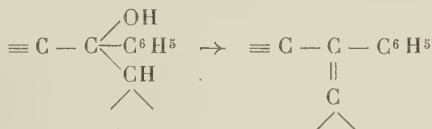
ÉTUDE DES PRODUITS DE DÉSHYDRATATION
DES ALCOOLS TERTIAIRES PRÉCÉDEMMENT CITÉS.

Dans la première Partie de ce travail, nous avons donné la préparation d'un certain nombre d'alcools tertiaires répondant d'après leur synthèse à la formule générale

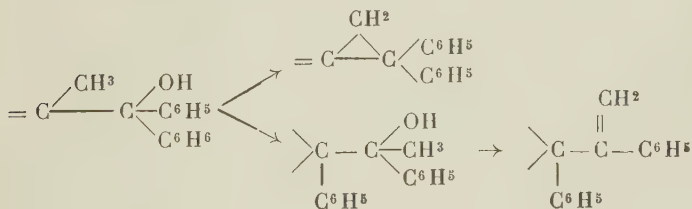


Dans la deuxième Partie, nous étudierons la déshydratation de ces carbinols et les propriétés des carbures qui en dérivent.

Tant que les alcools tertiaires possèdent en α , par rapport au groupe $\equiv \text{C} - (\text{OH})$, 1^{at} de carbone sur lequel se trouve fixé au moins 1^{at} d'hydrogène, la déshydratation est facile à concevoir d'après le schéma



Il n'en est plus de même lorsque les atomes de carbone en α sont trisubstitués ou benzéniques. Si la déshydratation se fait sans scission de la molécule, il faut admettre ou qu'il se produit alors une transposition moléculaire, ou qu'il se forme une chaîne fermée ; par exemple :



On ne saurait dans ce cas montrer trop de circonspection pour tirer, de la constitution des carbures, des arguments en faveur de la constitution des alcools.

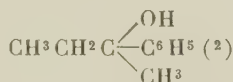
Nous trouvons dans la littérature chimique quelques exemples se rattachant aux cas que nous avons étudiés.

C'est ainsi que l'alcool $(\text{CH}^3)^2\text{CH} - \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^5$, obtenu

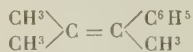
par l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'isopropylphénylcétone, se déshydrate, suivant M. Klages, pour

donner le carbure ⁽¹⁾ $(\text{CH}^3)^2 = \text{CH} - \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagdown \text{CH}^2 \end{smallmatrix}$.

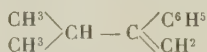
C'est ainsi encore que l'alcool



⁽¹⁾ KLAGES, *Ber.*, t. XXXVI, 1903, p. 3691. — Trouvant cette déshydratation anormale, car en général l'oxydrile s'élimine plus facilement avec l'hydrogène fixe sur un carbone tertiaire qu'avec un hydrogène fixe sur un carbone primaire, nous avons répété l'expérience de M. Klages en nous plaçant *exactement dans les mêmes conditions expérimentales*. Nous avons ainsi préparé le phényl-2-méthyl-3-butanol-2, que nous avons transformé en chlorure par un courant d'acide chlorhydrique, puis en carbure en éliminant dans ce chlorure 1^{mol} d'hydracide au moyen de la pyridine. Le carbure ainsi obtenu a été oxydé au moyen d'acide chromique. Nous avons trouvé, parmi les produits d'oxydation, à côté de carbure non oxydé, de grandes quantités d'acétophénone que nous avons caractérisées par sa semicarbazone fondant à 202°. Nous n'avons pas réussi à caractériser d'isopropylphénylcétone dans le mélange, et, s'il en existe, ce ne doit être qu'en faible proportion. Le carbure est donc constitué par du phényl-2-méthyl-3-butène-2

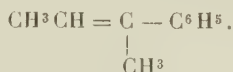


et non pas par du phényl-2-méthyl-3-butène-1.



⁽²⁾ KLAGES, *Ber.*, t. XXXV, 1902, p. 2633.

conduit au carbure ⁽¹⁾



Nous ne connaissons cependant pas d'exemples d'alcools tertiaires ne possédant en α , par rapport au groupe $\equiv \text{C}(\text{OH})$, que des atomes de carbone tertiaires. Les produits de déshydratation des triphénylcarbinols ne paraissent pas présenter d'analogie avec les carbures qui nous intéressent; ils sortent du cadre de nos recherches.

Tous les carbinols tertiaires que nous avons étudiés perdent facilement de l'eau quand on les chauffe avec de l'acide formique, de l'acide oxalique, ou de l'acide sulfurique dilué. La déshydratation n'est cependant pas toujours totale et les petites quantités d'alcool restant rendent la purification par distillation très pénible, à cause du faible écart qui existe entre les points d'ébullition des carbinols et ceux des carbures correspondants.

Il arrive aussi, qu'une simple ébullition prolongée à la pression ordinaire, donne lieu à la formation du carbure, mais, dans certains cas, celui-ci se trouve souillé par les produits de scission de l'alcool tertiaire (voir p. 27). Ce dédoublement, qui est insignifiant avec les alcoylpseudobutylphénylcarbinols, devient de plus en plus important à mesure que le radical pseudobutyle est remplacé par des radicaux tertiaires plus lourds.

Enfin, la méthode la plus pratique, celle que nous avons employée avec succès dans tous les cas, sauf pour le diphényl-1.1-diéthyl-2.2-butanol-1, consiste à utiliser le mélange d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle comme déshydratant. L'alcool à déshydrater est chauffé avec ce mélange pendant 2 ou 3 heures, jusqu'à ce que le

(1) La déshydratation a été faite en transformant le carbinol en éther chlorhydrique et éliminant HCl par ébullition avec de la pyridine.

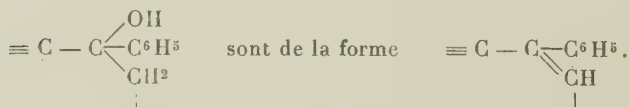
produit de la réaction commence à brunir, puis l'on abandonne le tout pendant quelques jours. La solution, qui est d'abord homogène, se sépare ensuite en deux couches distinctes formées, l'une, par le carbure, et l'autre par le mélange déshydratant. Il suffit alors de traiter par de l'eau et de l'éther, de laver convenablement la solution étherée et de distiller. Les rendements sont quantitatifs et les produits sont, de premier jet, parfaitement purs.

Sauf quelques exceptions, les carbures ainsi obtenus ne cristallisent pas, sont plus mobiles que les carbinols, décolorent le brome et réduisent le permanganate plus ou moins rapidement.

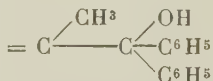
Nous avons surtout étudié leurs produits d'oxydation dans le but d'établir leur constitution. Malheureusement nous n'avons pu obtenir pour tous ces carbures des résultats nets et précis.

Comme nous le verrons dans la discussion des résultats relatifs à chaque cas particulier, nous avons été forcée d'admettre, pour certains de ces carbures, l'existence de mélanges d'isomères.

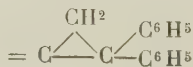
Les carbures provenant de la déshydratation des alcools



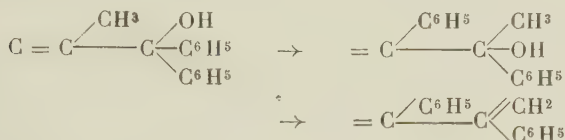
Quant aux carbures provenant de la déshydratation des alcools



leur allure semble démontrer qu'ils sont constitués par un mélange de deux isomères. Pour l'un d'eux, nous avons été amenée à émettre l'hypothèse d'une structure triméthylénique

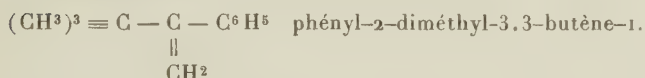


pour l'autre, on pourrait le considérer comme un isomère résultant d'une migration moléculaire dans le sens indiqué par le schéma suivant :



La réfraction moléculaire de tous ces carbures ne nous a pas, non plus, donné de résultats appréciables. Comme on le sait, la liaison éthylénique exalte cette réfraction de 1,8 unité, alors que la chaîne triméthylénique ne l'exalte que de 0,7 unités. Avec des composés de poids moléculaires aussi élevés, cette différence est trop faible pour nous autoriser à tirer des nombres obtenus des arguments en faveur de l'une ou l'autre des deux formules.

DÉSHYDRATATION DU PHÉNYL-2-DIMÉTHYL-3.3-BUTANOL-2



Toutes les méthodes générales de déshydratation que nous avons décrites s'appliquent très bien au phényl-2-diméthyl-3.3-butanol-2.

1. *Déshydratation par l'acide formique.* — A 15° de carbinol nous avons ajouté 30° d'acide formique normal, puis nous avons chauffé au bain-marie. Le liquide qui, au début, était homogène n'a pas tardé à se séparer en deux couches. Après avoir chauffé 5 heures, nous avons étendu d'eau, repris par de l'éther, décanté, lavé la partie éthérée, d'abord avec de l'eau, puis avec du carbonate de soude, et séché sur du sulfate de soude anhydre.

Après avoir chassé l'éther au bain-marie, le résidu,

distillé sous pression réduite, a donné un liquide passant en majeure partie à 88°-100° sous 15^{mm}, puis le thermomètre est monté lentement jusqu'à la température d'ébullition du carbinol.

Après fractionnement, nous avons obtenu un liquide distillant à 88°-92° sous 15^{mm}, les portions plus élevées étant constituées par de l'alcool non déshydraté. Pour avoir le carbure dans un état de pureté parfaite, nous l'avons distillé sur du sodium, et il n'est resté au fond du ballon qu'un faible résidu. Les rendements sont d'environ 60 pour 100.

Analyse. — Substance, 0^g,1870; CO², 0^g,6169; H²O, 0^g,1719.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹² H ¹⁶ .
C.....	89,97	90,00
H.....	10,21	10,00

2. *Déshydratation par ébullition à la pression ordinaire.*

— C'est dans un ballon à long col que l'opération se fait le mieux, mais, comme alors le ballon casse facilement en raison des gouttes d'eau qui se forment pendant la réaction, il est préférable d'employer un ballon de quartz.

En distillant, le crépitement cesse peu à peu, en même temps que l'eau se dégage. On distille alors le tout et l'on rectifie dans le vide. Dans cette rectification on retrouve un peu d'alcool inaltéré, qu'on peut déshydrater à nouveau par le même procédé.

3. *Déshydratation par l'anhydride acétique et le chlorure d'acétyle.* — On peut encore obtenir ce carbure plus aisément en soumettant le carbinol à l'action d'un mélange de chlorure d'acétyle et d'anhydride acétique, comme nous l'avons déjà indiqué. Le rendement est, dans ce cas, pour ainsi dire quantitatif et le produit pur de premier jet.

Analyse. — Substance, 0^g, 1920; CO², 0^g, 6340; H² O, 0^g, 1780.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹² H ¹⁶ .
C.....	90,06	90,0
H.....	10,30	10,0

Les constantes physiques de ce carbure se sont montrées les mêmes, quel qu'ait été le mode de déshydratation employé.

Réfraction moléculaire à 25°. Densité à 25°. D₄²⁵ = 0,8839.

	α .	D.	β .	γ .
Indice de réfraction...	1,49708	1,50133	1,51185	1,52106
Réfraction spécifique...	0,3144	0,3172	0,3250	0,3319
» moléculaire.	52,98	53,36	54,51	55,13
Calculé pour C ¹² H ¹⁶ $\frac{1}{4}$.	53,17	53,54	54,38	55,12
Différence.....	— 0,19	— 0,18	+ 0,13	+ 0,01

	Trouvé.	Calculé.	Différence.
Dispersion ($\beta - \alpha$).....	1,53	1,21	+0,32
» ($\gamma - \alpha$).....	2,15	1,95	+0,20

Le phényl-2-diméthyl-3.3-butène-1 est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur agréable et qui décolore le brome et le permanganate de potassium à froid.

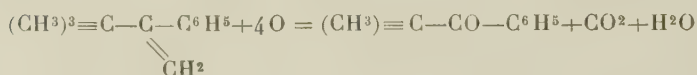
Nous avons encore obtenu ce même carbure en déshydratant le produit de l'action du phénylbromure de magnésium sur la pinacoline (voir p. 9), au moyen du mélange de chlorure d'acétyle et d'anhydride acétique; nous avons ainsi obtenu un produit passant à 88°-90° sous 15^{mm} identique en apparence au carbure déjà décrit, mais les analyses ne donnent pas de résultats très satisfaisants et nous sommes forcée, comme nous l'avons déjà fait pour l'alcool, d'admettre dans le carbure la présence d'une impureté dont il nous a été impossible de l'en débarrasser.

Comme nous ne possédons pas le moyen d'identifier

par des produits cristallisés, ce carbure avec celui qui provient de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la triméthylacétophénone, nous l'avons identifié, par ses produits d'oxydation.

Oxydation du phényl-2-diméthyl-3.3-butène-1. — Ce carbure a été oxydé par l'acide chromique et par le permanganate de potassium en solution acide.

1. *Oxydation par l'acide chromique.* — Nous avons oxydé ce carbure en solution acétique avec une quantité d'acide chromique correspondant à 4^{at} d'oxygène par molécule de carbure d'après l'équation :



A 20^s de carbure dissous dans 100^s d'acide acétique cristallisable, nous avons ajouté, peu à peu, 33^s d'acide chromique. Le dégagement de chaleur fut très vif, et nous fûmes même obligée de refroidir le ballon pour éviter une réaction trop vive. Quand tout l'acide fut ajouté, nous continuâmes à chauffer 1 heure au bain-marie. Le produit de la réaction fut ensuite étendu d'eau et agité avec de l'éther. La liqueur éthérée, préalablement neutralisée avec une solution de carbonate de soude, fut décantée, séchée, évaporée, et le résidu fut distillé. En fractionnant nous avons obtenu :

1^o Une portion de 190^o à 195^o constituée par du carbure qui avait échappé à l'oxydation;

2^o Une partie (la plus importante) passant à 205^o-215^o et constituée par de l'acétophénone que nous avons caractérisée par sa semicarbazone fondant à 202^o;

3^o Une fraction distillant à 220^o-230^o et constituée par de la triméthylacétophénone que nous avons caractérisée par son oxime fondant à 164^o.

Afin de rechercher l'acétone formée dans l'oxydation, nous avons eu soin, aussitôt la réaction terminée et avant tout traitement, de chauffer la solution acétique à l'ébullition et de recueillir les 10 premiers centimètres cubes qui se sont condensés. Cette liqueur acétique fut partagée en deux parties. Dans la première, nous avons recherché l'acétone par addition d'iode et de soude, et nous avons senti nettement l'odeur de l'iodoforme. Dans la deuxième, nous avons caractérisé l'acétone par son dérivé dibenzylidénique fondant à 112°, suivant la méthode de MM. Vorländer et Hobhorn (1).

2. *Oxydation par le permanganate de potassium.* — Nous avons effectué l'oxydation en milieu acide et nous avons pris la quantité théorique de permanganate de potassium correspondant à 4^{at} d'oxygène par molécule de carbure.

A une solution de 15^g de permanganate dissous dans 1200^{cm}³ d'eau acidifiée par 20^{cm}³ d'acide sulfurique, nous avons ajouté 10^g de carbure. Le liquide a été agité de temps à autre et s'est trouvé décoloré au bout de 3 jours. Nous l'avons alors soumis à un entraînement à la vapeur d'eau, et la partie entraînée a été extraite à l'éther, puis distillée.

Le fractionnement nous a donné deux portions :

1° Une fraction passant à 190°-200° contenant du carbure non oxydé;

2° Une partie distillant à 200°-230°, composée en majeure partie, par de la triméthylacétophénone que nous avons caractérisée par son oxime fondant à 164°.

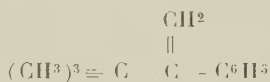
Dans cette oxydation nous n'avons pas trouvé d'acétophénone.

(1) VORLÄNDER et HOBHORN, *Ber.*, t. XXIX, 1896, p. 1336.

Oxydation du carbure provenant de l'action du bromure de phénylmagnésium sur la pinacoline. — L'oxydation a été faite par l'acide chromique en solution acétique dans les conditions indiquées plus haut, et les résultats obtenus ont été identiques. Nous avons eu un dégagement d'anhydride carbonique, et nous avons caractérisé de l'acétophénone et de la triméthylacétophénone par leurs semi-carbazones.

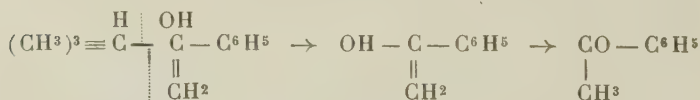
Les deux carbures obtenus par ces deux procédés peuvent donc être considérés comme identiques.

Discussion des résultats. — La formation de triméthylacétophénone et d'anhydride carbonique, dans l'oxydation du carbure, permet de conclure à la présence du phényl-2-diméthyl-3.3-butène-1.

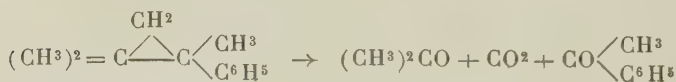


produit normal de déshydratation du phényl-2-diméthyl-3.3-butanol-2.

Pour expliquer la formation d'acétophénone, il faut admettre que, s'il n'y a pas eu de transposition moléculaire sous l'influence de l'acide chromique, il y a eu hydratation avec rupture de la chaîne suivant le schéma

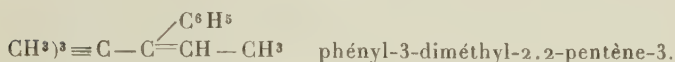


La formule triméthylénique peut également rendre compte de la formation d'acétophénone et d'acétone comme produit de l'oxydation du carbure



Il semblerait donc que le carbure fût constitué par du diméthylphénylbutène mélangé peut-être de phényl-1-triméthyl-1.2.2-triméthylène.

DÉSHYDRATATION DU PHÉNYL-3-DIMÉTHYL-2.2-PENTANOL-3



Cet alcool se déshydrate dans les mêmes conditions que son homologue inférieur, quoiqu'un peu plus difficilement. Par distillation lente à la pression ordinaire, il ne se forme que 50 pour 100 de carbure. L'ébullition avec l'acide formique anhydre ne donne pas de meilleurs rendements.

L'action du mélange de chlorure d'acétyle et d'anhydride acétique conduit par contre à une déshydratation complète. Quel que soit l'agent déshydratant employé, le produit obtenu est le même. C'est un liquide plus mobile que le carbinol correspondant, possédant une odeur assez pénétrante et distillant à 90°-97° sous 12^{mm}. Rectifié à nouveau sur du sodium il passe à 91°-93° sous 12^{mm}.

Réfraction moléculaire à 25°. Densité à 25°; $D_4^{25} = 0,9064$.

	α .	D.	β .	γ .
Indice de réfraction....	1,51100	1,51550	1,52710	1,53776
Réfraction spécifique...	0,3305	0,3330	0,3392	0,3450
» moléculaire.	57,52	57,94	59,03	60,02
Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\frac{1}{4}$.	57,77	58,16	59,05	59,83
Différence.....	-0,25	-0,22	-0,02	+0,19

	Trouvé.	Calculé.	Différence.
Dispersion ($\gamma - \alpha$).....	2,5	2,3	+0,2
» ($\beta - \alpha$).....	1,51	1,28	+0,23

Analyses.

	I.	II.
Substance.....	0,1704	0,2110
CO^2	0,5620	0,6950
H^2O	0,1550	0,1987

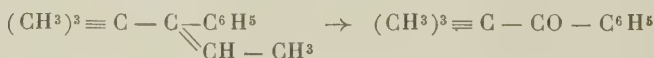
	Trouvé pour 100.		Calculé pour C ¹³ H ¹⁸ .
	I.	II.	
C.....	89,94	89,83	89,65
H.....	10,11	10,46	10,34

Oxydation de ce carbure. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant on a introduit : 12^g de carbure, 150^g d'acide acétique, puis 12^g d'acide chromique par portions d'environ 4^g. La chaleur dégagée porte l'acide acétique à l'ébullition et il se forme un peu d'anhydride carbonique. On chauffe 2 heures au bain-marie, jusqu'à coloration verte du mélange, et l'on traite comme dans le cas précédent. Dans la distillation du produit nous avons obtenu deux fractions :

1^o L'une, passant à 220°-230° à la pression ordinaire et constituée par de la triméthylacétophénone que nous avons caractérisée par son oxime fondant à 164°;

2^o Une autre portion distillant à 230°-235° et constituée par du carbure non oxydé.

Les analyses, le mode de formation et les produits d'oxydation nous permettent d'attribuer à ce carbure la constitution du phényl-3-diméthyl-2.2-pentène-3, qui explique très bien la formation de triméthylacétophénone dans l'oxydation, par rupture de la double liaison



DÉSHYDRATATION DU CARBINOL OBTENU PAR L'ACTION
DE LA MÉTHYLPINACOLINE SUR LE BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM.

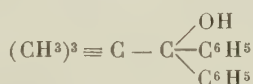
Nous avons déshydraté ce carbinol par le mélange d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle, et nous avons obtenu ainsi une huile qui distille à 95°-100° sous 14^{mm}. Ses propriétés physiques sont identiques à celles du carbure précédent.

Analyse. — Substance, 0^g, 2210; CO², 0^g, 7272; H²O, 0^g, 2120.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹³ H ¹⁸ .
C.....	89,74	89,65
H.....	10,65	10,34

Soumis à l'action de l'acide chromique en milieu acétique, il nous a donné uniquement de la triméthylacétophénone caractérisée par son oxime fondant à 164°. Ce carbure est donc identique au carbure précédemment décrit, et ce second procédé de synthèse confirme encore sa constitution.

DÉSHYDRATATION DU DIPHÉNYL-1.1-DIMÉTHYL-2.2-PROPANOL-1



Ce carbinol ne se déshydrate pas aussi bien que les alcools que nous venons d'étudier. Il résiste à l'action prolongée de l'acide formique à l'ébullition, dans lequel il est d'ailleurs insoluble.

Par contre, sous l'action de la chaleur, la déshydratation se fait normalement tout en étant plus lente qu'avec les méthyl- et éthylpseudobutylphénylcarbinol. On obtient, après élimination de l'alcool non déshydraté, un liquide distillant à 159°-160° sous 11^{mm}. Le même résultat est obtenu d'une façon beaucoup plus complète en opérant comme nous l'avons dit plus haut avec le mélange d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle.

L'analyse élémentaire nous a donné les résultats suivants :

Analyses.

	I.	II.
Substance.....	0,1562	0,1725
CO ²	0,5275	0,5810
H ² O.....	0,1173	0,1310

	Trouvé pour 100.		Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁸ .
	I.	II.	
C.....	92,10	91,85	91,9
H.....	8,34	8,43	8,1

Réfraction moléculaire à 25°. Densité à 25°. $D_4^{25} = 1,0031$.

	α .	D.	β .	γ .
Indice de réfraction....	1,57036	1,57589	1,59036	1,60317
Réfraction spécifique...	0,3272	0,3299	0,3366	0,3425
» moléculaire.	72,65	73,23	74,73	76,04
Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁸ $\frac{17}{7}$..	72,48	73,03	74,28	75,37
Différence.....	+0,17	+0,20	+0,45	+0,67

	Trouvé.	Calculé.	Différence.
Dispersion ($\beta - \alpha$).....	2,08	1,80	+0,28
» ($\gamma - \alpha$).....	3,39	2,89	+0,50

C'est un liquide incolore très peu mobile, d'odeur faible, très réfringent, qui décolore le brome et réduit lentement le permanganate de potassium à froid.

Si l'on abandonne le mélange : alcool, anhydride acétique et chlorure d'acétyle, ou même le mélange de carbinol et de chlorure d'acétyle seuls, on voit des cristaux se former au sein de la masse huileuse.

Ces cristaux, débarrassés de l'huile qui les imprègne, et purifiés par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, se présentent sous la forme de beaux prismes fondant à 108°-109°. C'est un dérivé chloré; les rendements obtenus sont très variables et quelquefois nuls.

Analyses.

	I.	II.
Substance.....	0,2190	0,1437
CO ²	0,6363	0,4144
H ² O.....	0,1511	0,0981

	Trouvé pour 100.		Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁹ Cl.
	I.	II.	
C.....	79,24	78,65	79,04
H.....	7,67	7,58	7,34

Dosage du chlore. — Nous avons dosé le chlore en traitant d'abord le produit par de la potasse alcoolique bouillante puis, la solution, diluée avec de l'eau, a été titrée volumétriquement avec des solutions d'azotate d'argent et de sulfocyanate d'ammonium

Analyse. — Substance, 0^g,2153; $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10} = 8^{\text{cm}^3}, 3.$

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{Cl}$.
Cl.....	13,66	13,73

Si l'on traite ce chlorure par de la potasse alcoolique, il y a précipitation de chlorure de potassium, et il se forme un produit huileux dont l'analyse nous conduit à la formule brute $\text{C}^{17}\text{H}^{18}$, c'est-à-dire à celle du produit de déshydratation du diphényl-1.1-diméthyl-2.2-propanol-1.

Analyse. — Substance, 0^g,1635; CO^2 , 0^g,5475; H^2O , 0^g,1250.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{18}$.
C.....	91,32	91,9
H.....	8,49	8,1

Les nombres trouvés pour le carbone sont un peu faibles; cela tient sans doute à ce que le produit renferme un peu d'alcool provenant de la saponification du chlorure. Les difficultés que nous avons rencontrées pour obtenir par cette voie le carbure $\text{C}^{17}\text{H}^{18}$ ne nous ont pas permis d'en préparer une quantité suffisante, et nous avons dû renoncer à en faire une étude plus approfondie.

OXYDATION DU PRODUIT DE DÉSHYDRATATION DU DIPHÉNYL-1.1-DIMÉTHYL-2.2-PROPANOL-1.

L'oxydation du produit de déshydratation du diphényl-1.1-diméthyl-2-2-propanol-1, nous a conduit à des

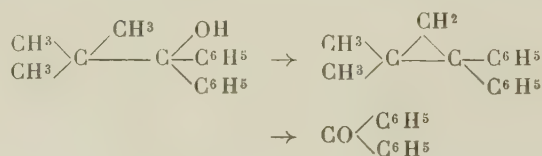
résultats imprévus et intéressants. Parmi les produits d'oxydation nous avons trouvé ⁽¹⁾ :

1° Un acide qui, purifié par cristallisation dans l'éther, se présente sous la forme de fines aiguilles, solubles dans l'éther, la ligroïne et l'alcool, très peu solubles dans l'eau froide, un peu plus solubles dans l'eau bouillante, fondant à 172°-173°. Dans le troisième Chapitre, nous étudierons plus longuement cet acide.

2° Une petite quantité d'acétophénone caractérisée par sa semi-carbazone fondant à 202°;

3° Une portion beaucoup plus importante constituée par de la benzophénone caractérisée par son oxime fondant à 140°.

Les conclusions que nous pouvons tirer de ces résultats sont intéressantes. La formation de benzophénone peut s'expliquer en admettant que le carbinol primitif se déshydrate avec formation d'une chaîne triméthylénique

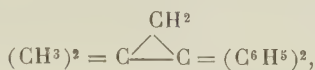


L'oxydation se porte sur la partie aliphatique de la molécule en respectant le groupement diphenyle qui donne de la benzophénone.

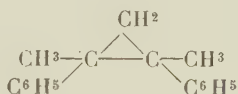
Par contre, la formation d'acétophénone ne peut s'expliquer qu'en admettant qu'il se soit produit une transposition moléculaire, lors de la déshydratation, ou même lors de la formation de l'alcool. L'oxydation

(1) Nous avons recommencé plusieurs fois cette oxydation avec des produits provenant d'opérations différentes et nous avons toujours trouvé de l'acétophénone parmi les produits de dédoublement.

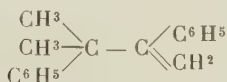
de cet alcool lui-même conduit au même résultat. Ce carbure ne semble donc pas homogène et peut contenir, à côté du diphényl-1.1-diméthyl-2.2-triméthylène



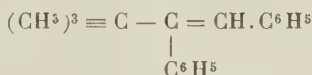
soit du diphényl 1.2. diméthyl 1.2. triméthylène



soit enfin du 2.3-diphényl-3-méthylbutène-1



DÉSHYDRATATION DU DIPHÉNYL-1.2-DIMÉTHYL-3.3-BUTANOL-2.



Diphényl 1.2 diméthyl 3.3 butène 1

L'acide formique ne réagit pas sur ce carbinol qui y est insoluble, l'acide oxalique anhydre n'exerce également aucune action déshydratante. Par contre, si l'on chauffe l'alcool à la pression ordinaire, il se déshydrate, et il suffit de maintenir une légère ébullition pendant quelque temps pour chasser l'eau. Peu à peu, le carbure distille en entraînant toujours une quantité appréciable d'alcool non décomposé. Après rectification, on obtient un liquide distillant à 164°-165° sous 11^{mm}. Au sujet de ce carbure nous ferons la même remarque que celle que nous avons faite à propos de l'alcool dont il dérive (voir p. 16) : en partant de l'alcool cristallisé, nous avons obtenu un

carbure également cristallisé fondant à 48°-49° (1). Le mélange d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle déshydrate l'alcool quantitativement.

L'analyse nous a donné les nombres correspondant au diphenyl 1.2. diméthyl 3.3. butène 1.

Analyses.

1° *Produit huileux.* — Substance, 0^g,1612; CO², 0^g,5402; H²O, 0^g,1229.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁸ H ²⁰ .
C.....	91,39	91,5
H.....	8,47	8,5

2° *Produit cristallisé.* — Substance, 0^g,1519; CO², 0^g,5086; H²O, 0^g,1158.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁸ H ²⁰ .
C.....	91,28	91,5
H.....	8,47	8,5

Ce carbure se présente sous la forme d'un liquide incolore, plus mobile que l'alcool dont il dérive. Il est soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool. Il ne décolore pas le brome et ne réduit que très lentement le permanganate de potassium.

Soumis à l'oxydation chromique en milieu acétique, il nous a donné :

1° Un acide que nous avons identifié avec l'acide benzoïque.

2° Une portion neutre qui, distillée, nous a donné un liquide passant à 107°-110° sous 14^{mm}, et que nous avons

(1) Le dibenzyle présentant un point de fusion (52°) et une composition voisins de ceux de notre carbure, et pouvant y être contenu comme impureté, nous avons fait le mélange des cristaux et nous avons constaté qu'ils fondaient déjà à la température ordinaire.

identifié avec la triméthylacétophénone par son oxime fondant à 164°.

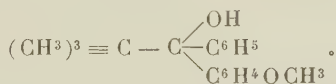
3° Vers 170° sous 15^{mm}, nous avons recueilli un peu de carbure non oxydé, mélangé d'un produit cristallisant en fines aiguilles blanches qui fondent à 131°.

L'analyse assigne à ce dernier produit la formule brute C²⁰H²⁰O.

<i>Analyses.</i>			
	I.	II.	
Substance.....	0,1394	0,1381	
CO ²	0,4393	0,4353	
H ² O.....	0,1051	0,0985	
	Trouvé pour 100.		Calculé
	I. II.		pour
			C ¹⁸ H ²⁰ O.
C.....	85,94	85,96	85,75
H.....	8,38	7,92	7,9

Les rendements concernant ce dernier composé C¹⁸H²⁰O étant très faibles, nous avons renoncé à pousser plus loin l'étude de ce dérivé qui ne donne ni oxime, ni semi-carbazone, ni phényluréthane, et qui est insoluble dans les alcalis.

DÉSHYDRATATION DE L'ANISYL-1-PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-2.2-PROPANOL-1



Nous avons effectué la déshydratation au moyen du mélange d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle, et nous avons ainsi obtenu un liquide peu mobile, soluble dans l'alcool et distillant à 188°-189° sous 15^{mm}.

Analyse. — Substance, 0^g,1410; CO², 0^g,4430; H²O, 0^g,1056.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁸ H ²⁰ O.
C.....	85,69	85,75
H.....	8,32	7,9

R.

Soumis à l'oxydation chromique, ce carbure nous a donné un faible dégagement d'anhydride carbonique. La liqueur acétique, étendue d'eau, a été extraite à l'éther et la solution éthérée, agitée avec de la soude étendue, a été décantée. Le liquide alcalin, acidifié par de l'acide sulfurique étendu, a laissé déposer des cristaux qui, purifiés, fondent à 182° et qui sont constitués par de l'acide 1.4-méthoxybenzoïque, caractérisé par son analyse et son point de fusion.

Analyse. — Substance, 0^g,1366; CO², 0^g,3155; H²O, 0^g,0660.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ⁸ H ⁸ O ³ .
C.....	62,9	63,15
H.....	5,36	5,26

La solution éthérée neutre est évaporée et le résidu est distillé sous pression réduite; il passe presque intégralement à 190°-200° sous 13^{mm}, et est constitué par de la paraméthoxybenzophénone fondant à 67°-68°.

Analyse. — Substance, 0^g,1250; CO², 0^g,3640; H²O, 0^g,0680.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁴ H ¹² O ² .
C.....	79,41	79,30
H.....	6,0	5,60

Les produits formés dans cette oxydation sont analogues à ceux obtenus en oxydant le carbure provenant de la déshydratation du pseudobutyldiphénylcarbinol. Les conclusions que nous pouvons en tirer sont donc les mêmes.

DÉSHYDRATATION DU PHÉNÉTYL-1-PHÉNYL-1-DIMÉTHYL-2.2-PROPANOL-3

En déshydratant ce carbinol comme son homologue inférieur cité plus haut nous avons obtenu un liquide qui

distille à 198°-200° sous 15^{mm}, soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool.

Analyse. — Substance, 0^g, 1143; CO², 0^g, 3575; H²O, 0^g, 0830.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁹ H ²² O.
C.....	85,3	85,71
H.....	8,06	8,27

L'oxydation chromique de ce carbure nous a conduit à des résultats analogues à ceux que nous a fournis le carbure précédent : nous avons obtenu un léger dégagement d'anhydride carbonique, de l'acide 1.4-éthoxybenzoïque et de la phénétylphénylcétone. Ces deux derniers produits ont été caractérisés par leur point de fusion et leur analyse.

Analyse de l'acide 1.4-éthoxybenzoïque PF 195°.

Substance, 0^g, 1750; Co², 0^g, 4171; H²O, 0^g, 0980.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ⁹ H ¹⁰ O ³ .
C.....	64,98	65,06
H.....	6,22	6,03

Analyse de la paraéthoxybenzophénone PF 37°-38°.

Substance, 0^g, 2106; CO², 0^g, 6130; H²O, 0^g, 1179.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁵ H ¹⁴ O ² .
C.....	79,29	79,6
H.....	6,29	6,2

DÉSHYDRATATION DU PHÉNYL-2-ÉTHYL-3-MÉTHYL-3-PENTANOL-2.

En traitant le carbinol par le mélange d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle, nous avons isolé un liquide qui distille très régulièrement à 130°-132° sous 15^{mm}.

Analyse. — Substance, 0^g,1826; CO², 0^g,5977; H²O, 0^g,1755.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁰ .
C.....	89,27	89,37
H.....	10,68	10,64

Réfraction moléculaire à 25°. Densité à 25°. $D_4^{25} = 0,8997$.

	α .	D.	β .	γ .
Indice de réfraction..	1,50783	1,51187	1,52210	1,53234
Réfraction spécifique.	0,3312	0,3334	0,3390	0,3446
» moléculaire.	62,27	62,69	63,74	64,78
Calculé pour C ¹⁴ H ²⁰ $\frac{1}{4}$.	62,37	62,78	63,62	64,54
Différence.....	-0,1	-0,09	+0,12	+0,24

	Calculé.	Trouvé.	Différence.
Dispersion ($\beta - \alpha$)...	1,35	1,47	+0,11
» ($\gamma - \alpha$)....	2,17	2,51	+0,34

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, ne cristallisant pas même à -40°, et décolorant le brome à froid.

Oxydation de ce carbure. — L'oxydation chromique a été faite comme les précédentes en milieu acétique. Nous avons cependant varié les proportions d'acide chromique dans trois opérations différentes. Une première fois, nous avons pris la quantité d'acide chromique correspondant à 4^{at} d'oxygène par molécule de carbure, une deuxième fois la quantité correspondante à 6^{at} d'oxygène, une troisième fois celle correspondant à 8^{at} d'oxygène.

Les résultats ont toujours été semblables. Après un traitement approprié de la solution acétique, nous avons obtenu :

1° Un liquide distillant vers 100° sous 15^{mm}, que nous avons identifié avec de l'acétophénone par sa semicarbazone fondant à 202°.

2° Une portion, distillant à 138°-140° sous 15^{mm}, beaucoup plus faible que la précédente.

Ce dernier liquide, soumis à l'analyse, nous a donné les chiffres suivants :

Substance 0^g, 1760; CO₂ 0^g, 5321; H₂O 0^g, 1535.

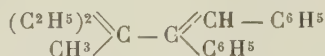
	Trouvé. pour 100.
C.....	82,45
H.....	9,68

Ces nombres correspondent donc à la formule C¹³ H¹⁸ O qui exige

C pour 100.....	82,1
H pour 100.....	9,5

Espérant nous trouver en présence de la diéthylméthylacétophénone, produit normal de l'oxydation de ce carbure, nous avons essayé mais, en vain, d'en préparer l'oxime ou la semicarbazone. Si l'on traite ce composé par de l'amidure de sodium en milieu benzénique, on observe un dégagement d'ammoniac et, en décomposant par l'eau, l'on régénère le produit inaltéré. Dans ces conditions la diéthylméthylacétophénone nous eût donné de la diéthylméthylacétamide. Nous comptons reprendre plus tard l'étude de ce composé.

DÉSHYDRATATION DU DIPHÉNYL-1.2-ÉTHYL-3-MÉTHYL-3-PENTANOL-2



Diphényl-1, 2-éthyl-3-méthyl-3-pentène-1.

Soumis à l'action du mélange d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle, cet alcool se déshydrate avec facilité. Le produit obtenu, distillé sous pression réduite, passe à 175°-180° sous 12^{mm}.

Analyse. — Substance 0^g, 1375; CO² 0^g, 4587; H²O 0^g, 1141.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ²⁰ H ²⁴ .
C.....	90,98	90,90
H.....	9,2	9,10

Réfraction moléculaire à 25°. Densité à 25°; $D_4^{25} = 0,9791$.

	α .	D.	β .	γ .
Indice de réfraction..	1,56110	1,56671	1,58131	1,59467
Réfraction spécifique.	0,3308	0,3335	0,3406	0,3469
» moléculaire.	87,33	88,06	89,92	91,58
Calculé pour C ²⁰ H ²⁴ $\frac{1}{7}$.	86,28	86,89	88,28	89,50
Différence	+1,05	+1,17	+1,64	+2,08

	Calculé.	Trouvé.	Différence.
Dispersion ($\beta - \alpha$) ...	2,90	2,59	+0,59
» ($\gamma - \alpha$)....	3,22	4,25	+1,03

C'est un liquide épais qui ne cristallise pas même à -50° très peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther et le benzène.

Oxydation de ce carbure. — L'oxydation a été faite par l'acide chromique en milieu acétique. Nous avons ainsi obtenu :

1^o Un acide fondant à 120° , et que nous avons identifié avec l'acide benzoïque;

2^o Un liquide neutre distillant à 150° - 170° sous 20^{mm};

3^o Un liquide neutre distillant à 175° - 180° sous 20^{mm}.

La fraction 150° - 170° , traitée par un excès d'amidure de sodium au sein du benzène anhydre a fourni une petite quantité de cristaux fondant à 75° , et que nous avons identifiés avec l'amide de l'acide diéthylméthylacétique. Cette amide étant le produit normal de la coupure de la diéthylméthylacétophénone par l'amidure de sodium (1),

(1) HALLER et BAUER, *Comptes rendus*, t. CXLVIII, 1909, p. 129.

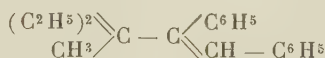
nous pouvons conclure à la présence de cette cétone parmi les produits d'oxydation du carbure.

La fraction 175°-180° traitée par du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de soude, en milieu acétique, nous a fourni un produit possédant un premier point de fusion à 135°, et un second à 147°. Nous avons identifié ce produit avec la semicarbazone de la désoxybenzoïne qui, elle aussi, possède ces deux points de fusion.

En résumé, l'oxydation de ce carbure nous a donné :

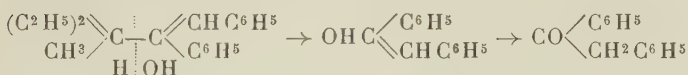
- 1° De l'acide benzoïque;
- 2° De la diéthylméthylacétophénone;
- 3° De la désoxybenzoïne.

La formation de diéthylméthylacétophénone et d'acide benzoïque, nous conduit à attribuer au carbure la formule



du diphenyl-1.2-méthyléthyl-3.3-pentène-1.

La formation de désoxybenzoïne peut s'expliquer si l'on admet une rupture entre les atomes 2 et 3 du carbure, avec hydratation de la molécule et formation intermédiaire de la forme énolique de la désoxybenzoïne



DÉSHYDRATATION DU DIPHÉNYL-1.1-ÉTHYL-2-MÉTHYL-2-BUTANOL-1

Traité par le chlorure d'acétyle et l'anhydride acétique, le diphenyl-1.1-éthyl-2-méthyl-2-butanol-1 se déshydrate facilement. Le produit obtenu après le traitement habituel est distillé sous pression réduite; il passe intégralement à 178°-180° sous 15^{mm}.

Analyses.

	I.	II.
Substance.....	0,1911	0,1767
CO ²	0,6364	0,5897
H ² O.....	0,1505	0,1402

	Trouvé pour 100.		Calculé pour C ¹⁹ H ²² .
	I.	II.	
C.....	90,82	90,90	91,20
H.....	8,7	8,82	8,80

Réfraction moléculaire à 25°. Densité à 25°; D₄²⁵ = 0,9029.

	α .	D.	β .	γ .
Indice de réfraction.....	1,56285	1,56890	1,58137	1,59290
Réfraction spécifique....	0,3280	0,3309	0,3368	0,3423
» moléculaire..	82,00	82,72	84,21	85,57
Calculé pour C ¹⁹ H ²² $\frac{17}{7}$...	81,68	82,27	83,61	84,80
Différence.....	+0,32	+0,45	+0,61	+0,77

	Calculé.	Trouvé.	Différence.
Dispersion ($\beta - \alpha$).....	1,96	2,21	+0,25
» ($\gamma - \alpha$).....	3,12	3,57	+0,45

Oxydation. — En oxydant ce carbure par l'acide chromique en milieu acétique on obtient :

1° De petites quantités d'acide benzoïque.

2° Une partie neutre, qui passe vers 100° sous 15^{mm} et qui a été identifiée avec l'acétophénone par sa semicarbazone fondant à 202°.

3° De la benzophénone caractérisée par son oxime fondant à 140°.

4° Du carbure non oxydé.

5° Un produit liquide dont l'analyse suivante correspond à la formule brute C¹⁹H²²O.

Analyse de la 5^e fraction. — Substance, 0^g,2043; CO², 0^g,6403; H²O, 0^g,1512.

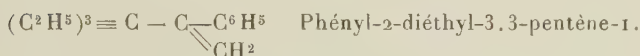
	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁹ H ²² O.
C.....	85,48	85,71
H.....	8,27	8,27

Réfraction moléculaire à 25° de ce même produit. —
Densité à 25°; D₄²⁵ = 1,0515.

	α.	D.
Indice de réfraction.....	1,56117	1,56629
Réfraction spécifique.....	0,3080	0,3154
» moléculaire.....	81,93	82,55
* Calculé pour C ¹⁹ H ²² O ¹⁶	82,18	82,74
Différence.....	—0,25	—0,19

Ce composé ne nous a donné ni oxime, ni semi-carbazone.

DÉSHYDRATATION DU PHÉNYL-2-DIÉTHYL-3.3-PENTANOL-2.



Cette déshydratation peut se faire par ébullition de l'alcool à la pression ordinaire, mais comme nous l'avons déjà vu, il est préférable de prendre le mélange de chlorure d'acétyle et d'anhydride acétique.

Le produit obtenu est un liquide qui distille à 130°-132° sous 15^{mm}.

Analyse. — Substance, 0^g,1352; CO², 0^g,4417; H²O, 0^g,1340.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁵ H ²² .
C.....	89,09	89,1
H.....	11,0	10,9

Oxydé par l'acide chromique, il nous a donné un produit neutre qui, distillé sous pression réduite, nous a fourni :

1° Un faible dégagement d'anhydride carbonique.

2° Un liquide qui distille à 100°-110° sous 15^{mm}, et qui, traité par un mélange de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude, nous a donné une semicarbazone fondant à 202°, et que nous avons identifiée avec la semicarbazone de l'acétophénone.

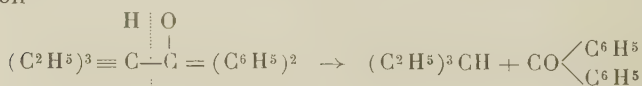
3° Une fraction qui passe à 170°-175° sous 15^{mm}. Dans l'intention d'y caractériser de la triéthylacétophénone, nous l'avons traitée par de l'amidure de sodium en solution benzénique. Nous avons ainsi obtenu des cristaux qui fondent à 108° et que nous avons identifiés avec l'amide de l'acide triéthylacétique; ce qui nous permet de conclure à la présence de triéthylacétophénone parmi ces produits d'oxydation.

Le carbure que nous avons oxydé répond donc bien à la formule du phényl-2-diéthyl-3.3-pentène-1.

ESSAIS DE DÉSHYDRATATION DU DIPHÉNYL-1.1-DIÉTHYL-2.2-BUTANOL-1

Parmi les carbinols étudiés c'est le seul qui ne se soit pas déshydraté par le mélange d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle. Nous avons déjà vu, que par ébullition à la pression ordinaire, il se scinde quantitativement en triéthylméthane et benzophénone (voir p. 30). Le mélange déshydratant a opéré exactement dans le même sens, et au lieu de carbure, nous avons trouvé un peu d'alcool inattaqué et de la benzophénone que nous avons caractérisée par sa semicarbazone fondant à 164°.

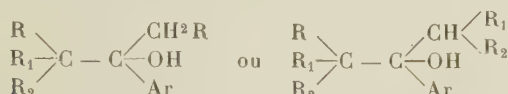
Le diphenyl-1.1-diéthyl-2.2-butanol-1 s'est donc simplement dédoublé en cétone et carbure suivant l'équation



Il semble résulter de cette expérience qu'une déshydratation de ce groupe d'alcools tertiaires ne devient pos-

sible dans les conditions où l'on a opéré que dans deux cas :

1^o Lorsque parmi les radicaux constitutifs du groupement fonctionnel alcool tertiaire, il en est au moins un qui soit un radical aliphatique primaire ou secondaire; tel est le cas de tous les carbinols



2^o Lorsque parmi les radicaux aliphatiques concourant à la formation du groupement $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R}_1 - \text{C} \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array}$ — l'un d'eux, au moins se trouve être un radical méthyle.

TROISIÈME PARTIE.

ESSAI DE SYNTHÈSE DE L'ACIDE C¹⁷H¹⁸O² DÉRIVANT DU PSEUDOBUTYLDIPHÉNYLCARBINOL.

Dans l'oxydation du carbure provenant de la déshydratation du pseudobutyldiphénylcarbinol, nous avons trouvé un acide fondant à 173° qui répond, comme nous le verrons plus loin, à la formule brute C¹⁷H¹⁸O². Le carbinol et le carbure dont il dérive étant tous deux en C¹⁷, le fait d'obtenir, en partant d'un alcool tertiaire et de son produit de déshydratation, un acide à égal nombre d'atomes de carbone paraissait *a priori* tout à fait surprenant. Aussi avons-nous pensé qu'une étude plus approfondie de cet acide ainsi que sa synthèse, nous

permettraient de fixer la constitution du carbure dont il dérive et d'éclairer le mécanisme de la déshydratation du pseudobutyldiphénylcarbinol.

Malheureusement nous ne sommes pas arrivée au but que nous nous proposons. La matière première étant très rare (nous n'en possédions que quelques grammes) son étude n'a pu être poussée très loin. Les deux essais de synthèse que nous avons réalisés, nous ont conduite à des acides en $C^{17}H^{18}O^2$ isomères mais non identiques avec celui que nous cherchons. Mais, bien que le but poursuivi n'ait pas été atteint, nous ne regrettons pas d'avoir entrepris ces synthèses qui nous ont permis de faire des remarques intéressantes.

L'acide fondant à 173° trouvé dans les produits d'oxydation du carbure provenant de la déshydratation du diphényl-1.1-diméthyl-2.2-propanol-1, se présente sous la forme de fines aiguilles solubles dans l'éther, l'alcool, l'éther de pétrole et très peu solubles dans l'eau.

Analyses.

	I.	II.	III.	IV.	
Substance.	0,0760	0,2188	0,1985	0,1829	
CO ²	0,2244	0,6399	0,5814	0,5387	
H ² O.....	0,0507	0,1405	0,1300	0,1175	
	Trouvé pour 100.				Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.
C....	80,5	79,77	79,87	80,33	80,18
H....	7,4	7,13	7,28	7,13	7,22

Cet acide nous a donné un sel d'argent pulvérulent légèrement hydrolysé et noircissant à la lumière.

Analyse du sel d'argent.

	I.	II.
Substance.....	0,2134	0,1426
Poids d'Ag.....	0,0641	0,0433

Trouvé.		Calculé pour $C^{11}H^{11}OAg$.
I.	II.	
30,03	30,4	29,9

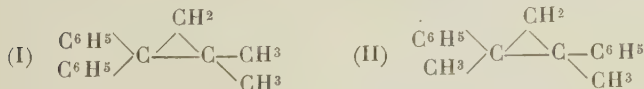
Lorsqu'on traite l'acide fondant à 173° par du chlorure de thionyle, on obtient un chlorure d'acide cristallisé et fondant à 95° - 96° . Ce chlorure n'a pas été analysé, car nous n'en possédions qu'une très petite quantité. Nous nous sommes bornée à saturer sa solution étherée par du gaz ammoniac sec et à laisser évaporer cette solution, après l'avoir agitée avec de l'eau. On obtient ainsi des paillettes cristallines qui fondent à 149° , et qui donnent à l'analyse les nombres correspondant à l'amide $C^{16}H^{17}CONH^2$.

Analyse. — Substance 0^g, 1445; CO_2 0^g, 4254; H_2O 0^g, 0947.

	Trouvé. pour 100.	Calculé pour $C^{16}H^{17}CONH^2$.
C	80,29	80,63
H.....	7,30	7,5

Étant donné l'origine de cet acide nous pouvons déjà lui assigner la formule $(C^6H^5)^2C^4H^7COOH$.

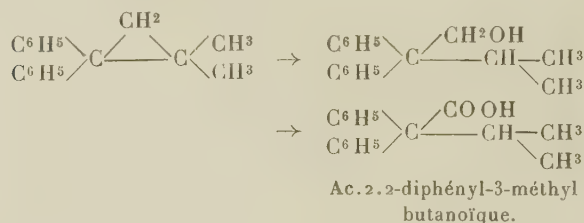
Examinons maintenant de plus près la constitution du composé qui lui a donné naissance. Bien qu'il se combine au brome et décolore le permanganate de potassium, nous avons envisagé la possibilité (voir p. 47) d'attribuer à ce carbure l'une des deux formules :



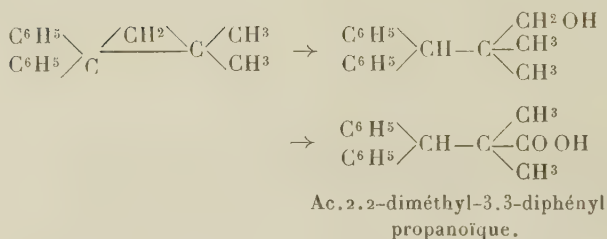
ou mieux, de le considérer comme un mélange des deux arbures précités. Si l'on avait affaire à un carbure éthy-lénique, en l'oxydant on devrait obtenir un acide ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur à C^{17} .

D'après l'hypothèse que nous avons émise sur la constitution de l'hydrocarbure, l'agent oxydant en fournissant un acide ayant un même nombre d'atomes de carbone que le carbure, aurait d'abord déterminé l'ouverture de la chaîne triméthylénique avec hydratation et oxydation subséquente du groupe $\text{CH}^2 \text{OH}$.

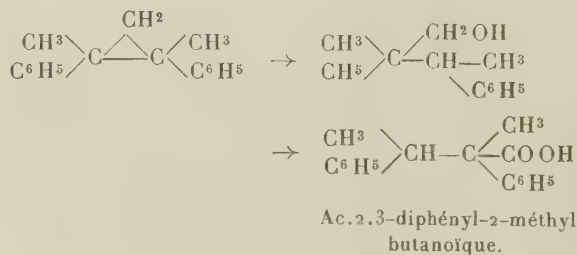
En admettant la formule (I), nous pouvons concevoir la formation des deux acides suivants, selon l'endroit où se fera la rupture de la chaîne :



ou



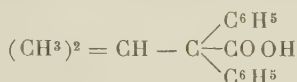
En partant de la formule (II) on arrive, quelque soit l'endroit où se produit la rupture du noyau triméthylénique, au même acide :



Ce sont deux de ces acides, l'acide-2.2-diphényl-3-méthylbutanoïque et l'acide 2.3-diphényl-2-méthylbutanoïque dont nous avons fait la synthèse, le troisième c'est-à-dire l'acide 2.2-diméthyl-3.3-diphénylpropanoïque, qui fond à 134°-135° ayant déjà été préparé par Nef ⁽¹⁾.

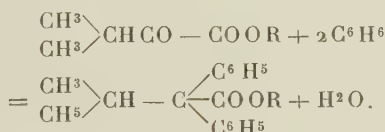
CHAPITRE I.

Synthèse de l'acide 2.2-diphényl-3-méthylbutanoïque ou acide isopropyldiphénylacétique.



Nous avons essayé d'effectuer cette synthèse par trois voies différentes :

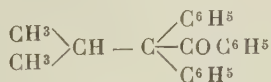
1° *Par condensation directe du benzène avec l'acide diméthylpyruvique*



2° *Au moyen du benzoyldiphénylméthane*



sur lequel nous nous proposons de faire réagir l'amidure de sodium et l'iodure d'isopropyle afin d'obtenir la 1.2.2-triphényl-3-méthylbutanone-1.



qui, traitée par l'amidure de sodium, devait se scinder en

⁽¹⁾ *Ann. Chem.*, t. CCCXVIII, p. 182.

benzène et amide de l'acide 2.2-diphényl-3-méthylbutanoïque.

3^o *Par l'action de l'amidure de sodium et de l'iodeure d'isopropyle sur le nitrile de l'acide diphénylacétique*, et saponification du nitrile diphénylisopropylacétique ainsi obtenu.

I. — ESSAI DE SYNTHÈSE PAR CONDENSATION DU BENZÈNE
AVEC LE DIMÉTHYLPYRUVATE D'ÉTHYLE.

Nous avons opéré suivant les indications de M. Bötttinger ⁽¹⁾ concernant la condensation du benzène sur l'acide pyruvique.

On dissout 10^g d'éther diméthylpyruvique dans un volume égal d'acide sulfurique concentré, en maintenant le mélange à —10°, puis on ajoute du benzène en léger excès, et l'on agite pendant 2 heures, en ayant soin que la température ne dépasse pas 0°.

On verse ensuite la solution sulfurique sur de la glace, on reprend par l'éther, on décante, on chasse le solvant ainsi que le benzène en excès. Le produit obtenu cristallise en paillettes qui, purifiées, fondent à 150°.

Ce produit est un acide de formule brute C¹¹ H¹² O².

Analyse. — Substance, 0^g,1656; CO², 0^g,4566; H²O, 0^g,1055.

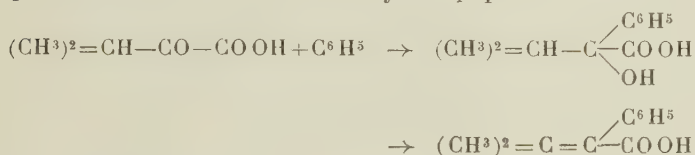
	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹¹ H ¹² O ² .
C.....	75,19	75,00
H.....	7,07	6,81

Nous ne nous trouvons donc pas en présence de l'acide cherché, car une seule molécule de benzène a réagi avec élimination d'une molécule d'eau et formation d'un acide non saturé décolorant le brome, l'acide diméthylatro-

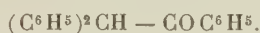
(1) BÖTTINGER, *Ber. d. chem. Ges.*, t. XIV, p. 1595.

pique déjà préparé par MM. Blaise et Courtot ⁽¹⁾. Nous avons identifié cet acide avec un échantillon de l'acide diméthylatropique mis obligeamment à notre disposition par M. Blaise.

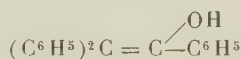
Il y a donc eu saponification de l'éther diméthylpyruvique et fixation de benzène sur l'acide. L'acide phényl-1-méthyl-2-oxy-1-butanoïque ainsi formé s'est déshydraté pour donner de l'acide diméthylatropique



II. — ESSAI DE SYNTHÈSE AU MOYEN DU BENZOYLDIPHÉNYLMÉTHANE



Le benzoyldiphénylméthane est depuis longtemps connu, et se trouve signalé dans la littérature chimique, tantôt sous sa forme cétonique $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{CH CO C}^6\text{H}^5$, tantôt sous sa forme énolique



ce qui en fait un alcool triphénylvinylique.

Parmi les multiples procédés ⁽²⁾ connus pour la préparation de ce composé, nous avons choisi celui de M. Klingemann que nous avons légèrement modifié.

⁽¹⁾ BLAISE et COURTOT, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. CXXXVI, 1906, p. 595.

⁽²⁾ DELACRE, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XIII, p. 858. — O. SAINT-PIERRE, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. V, p. 292. — A. COLLET, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XV, p. 22. — BILZ, A. 296, p. 242 et *Ber.* t. XXVI, p. 1957. — KLINGEMANN, *Ann. Chem.*, t. CCLXXV, p. 88. — ANSCHUTZ et FORSTER, *Ann. Chem.*, t. CCLVIII, p. 92.

M. Klingemann opérait de la façon suivante :

« 27^g de chlorure de l'acide diphénylacétique, obtenu par l'action de P Cl^5 sur l'acide diphénylacétique et 50^g de benzène sont dissous dans du sulfure de carbone. On chauffe au bain-marie tout en ajoutant peu à peu 10^g de chlorure d'aluminium et 50^g de benzène. Le produit de la réaction est noirâtre. On le décompose alors par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, on extrait à l'éther, on lave la solution étherée et après avoir chassé l'éther on distille le résidu sous pression réduite (¹). On obtient ainsi les fractions suivantes :

I. < 205°, constitué par du triphénylméthane. Point de fusion, 92°;

II. 205°-230° constitué par du triphénylméthane + C^6H^6 . Point de fusion, 76°;

III. 230°-270°, cétone cherchée.

IV. > 270° un carbure fondant à 168° et répondant à la formule $\text{C}^{38}\text{H}^{30}$. »

Nous avons opéré d'une façon un peu différente.

1^o *Première opération.* — Dans un ballon contenant 125^g de benzène et 12^g de Al Cl^3 pulvérisé, nous avons versé lentement 27^g du chlorure de l'acide diphénylacétique (préparé par l'action du chlorure de thionyle sur l'acide diphénylacétique en ne dépassant pas 70°) dissous dans du benzène anhydre. La réaction s'est effectuée à froid et au bout de 30 minutes, le chlorure d'aluminium a presque complètement disparu. Le produit obtenu, d'un brun clair, a été versé sur de la glace. La solution benzénique, convenablement lavée au carbonate de soude et à l'eau, a laissé déposer par évaporation des cristaux qui

(¹) La pression exacte n'est pas indiquée.

purifiés par cristallisation dans l'alcool, fondent à 136°-137°. Les eaux mères huileuses ont été ensuite distillées dans le vide.

Vers 120° sous 25^{mm}, passe 1^g,5 d'un corps cristallisé qui fond à 23°, et que nous avons identifié avec le diphénylméthane. Puis, de 200°-210°, sous la même pression, nous avons obtenu une fraction (4^g) cristallisant en aiguilles qui fondent à 92°, et qui sont constituées par du triphénylméthane. Nous n'avons pas trouvé trace du composé, fondant à 168°, signalé par M. Klingemann.

Les rendements en produit fondant à 136°-137° varient de 55 à 75 pour 100. Des eaux mères de cristallisation de ce produit, on peut isoler de petites quantités de cristaux qui fondent à 93° et qui ne sont pas du triphénylméthane.

Deuxième opération. — La réaction s'est faite à chaud avec les mêmes proportions de matière. Au chlorure d'aluminium mis au sein du benzène, on a ajouté le chlorure de l'acide diphénylacétique et l'on a chauffé environ 1 heure. La masse était plus colorée que dans la première expérience.

On a décomposé par de l'eau et l'on a traité comme plus haut. La majeure partie du produit de la réaction est constituée par le corps fondant à 93°-94°, que nous avons déjà signalé dans l'expérience précédente. A côté de ce composé, nous avons trouvé des traces de triphénylvinylcarbinol isomère éolique du benzoïldiphénylméthane fondant à 137°, et de faibles quantités de triphénylméthane fondant à 92°, que nous avons séparées d'un produit fondant à 93° par cristallisation dans l'éther où le triphénylméthane est plus soluble.

Le produit fondant à 93°-94° distille vers 250°, sous 16^{mm}, et nous a donné à l'analyse des nombres correspondant au benzoïldiphénylméthane.

Analyses.

	I.	II.	III.
Substance.....	0,1522	0,1733	0,1937
CO ²	0,4932	0,5589	0,6245
H ² O.....	0,0883	0,1001	0,1098

Trouvé pour 100.

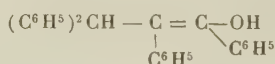
	Trouvé pour 100.			Calculé pour C ²⁰ H ¹⁶ O.
	I.	II.	III.	
C.....	88,36	87,98	87,93	88,2
H.....	6,4	6,3	6,2	5,9

Nous en étions à ce point de notre travail lorsque nous nous sommes aperçue que M. Kohler ⁽¹⁾ avait déjà obtenu par une voie toute différente un composé qui fond à 92°, qui donne une oxime fondant à 182°, et auquel il attribue la formule du benzoyldiphénylméthane.

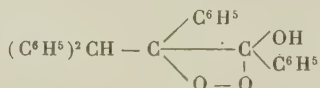
Le produit que nous avons préparé nous a donné également une oxime fondant à 182°, il est donc en tout point identique au benzoyldiphénylméthane de M. Kohler.

En vue d'isopropyler le diphénylbenzoylméthane par la méthode de MM. Haller et Bauer, nous avons d'abord

(¹) M. Kohler fait réagir le bromure de phénylmagnésium sur la benzylidène désoxybenzoïne au sein de la ligroïne, et il obtient ainsi le composé



qui s'oxyde très facilement pour donner le peroxyde



Celui-ci, chauffé, se scinde quantitativement en acide benzoïque et benzoyldiphénylméthane. M. Kohler a caractérisé la forme cétonique en faisant une oxime qui fond à 182°, et en faisant réagir sur son produit le bromure de phénylmagnésium, réaction qui conduit à l'alcool tétraphényléthylique correspondant.

fait réagir sur ce composé de l'amidure de sodium, afin de nous rendre compte s'il forme un dérivé sodé. La réaction a été faite successivement au sein du benzène et au sein du xylène.

A 5^g de benzoyldiphénylméthane dissous dans 35^g de carbure, nous avons ajouté 2^g d'amidure de sodium finement pulvérisé (donc un léger excès), puis nous avons chauffé à l'ébullition. Il ne se dégage pas d'ammoniac. Le liquide prend une teinte d'abord vert olive, puis brun foncé. Nous avons maintenu l'ébullition pendant 4 heures, ensuite nous avons décomposé par de l'eau. La première goutte décolore instantanément le liquide. On extrait à l'éther, on agite la solution étherée avec du carbonate de soude qui enlève de l'acide benzoïque (0^g,3 environ) et l'on distille la solution neutre.

Vers 120°, on obtient du diphénylméthane qui fond à 23°, et que l'oxydation transforme en benzophénone. A 250° distille de la cétone inaltérée. Nous n'avons pas trouvé trace d'amide, ni d'acide diphénylacétique.

L'amidure de sodium a donc partiellement coupé la molécule suivant le schéma :



en laissant une partie du benzoyldiphénylméthane inaltérée.

En opérant avec le produit fondant à 137°, les résultats ont été identiques.

Le benzoyldiphénylméthane ne donne donc pas de dérivé sodé, aussi n'avons-nous pu, par cette méthode, obtenir l'acide dont nous nous proposons de faire la synthèse.

III. — SYNTHÈSE DE L'ACIDE ISOPROPYLDIPHÉNYLACÉTIQUE
AU MOYEN DU NITRILE DIPHÉNYLACÉTIQUE.

En traitant le nitrile diphénylacétique par de l'alcoolate de sodium et de l'iodure d'éthyle, M. Klingemann ⁽¹⁾ réussit à préparer le nitrile de l'acide éthyldiphénylacétique qui, par hydrolyse, lui fournit l'acide éthyldiphénylacétique fondant à 173°.

Cette réaction, contestée par M. V. Meyer, fut vainement reprise par M. Klingemann, qui ne réussit plus à reproduire ce nitrile.

En substituant de l'amidure de sodium à l'alcoolate pour soder le nitrile de l'acide diphénylacétique, et traitant le produit par de l'iodure d'éthyle, nous avons pu réaliser intégralement la synthèse du nitrile substitué, puis celle de l'acide éthyldiphénylacétique (fondant à 173°) du savant anglais.

Les expériences de M. Klingemann étant ainsi confirmées, nous avons cherché à préparer par le même procédé le nitrile de l'acide isopropyldiphénylacétique, homologue supérieur du produit éthylé.

A cet effet, nous avons sodé, à l'ébullition, 15^g de nitrile diphénylacétique au sein de 100^g de benzène sec avec 2^g,2 d'amidure de sodium, et par dosage de l'ammoniac mis en liberté dans la réaction, nous avons vu qu'il s'en dégageait les trois quarts de la quantité théorique. Nous avons ensuite ajouté 14^g d'iodure d'isopropyle et de nouveau chauffé 4 heures à l'ébullition. L'iodure de sodium se dépose moins rapidement qu'avec l'iodure d'éthyle.

Nous avons alors versé le produit sur de la glace, et nous avons lavé la solution benzénique avec de l'eau et évaporé le solvant au bain-marie.

L'huile restante distillée sous pression réduite nous a

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

donné un liquide épais, qui passe à 193°-195° sous 15^{mm}, et dont l'analyse correspond bien au nitrile cherché.

Analyse. — Substance, 0^g, 2092; CO₂, 0^g, 6656; H₂O, 0^g, 1372.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹¹ H ¹¹ N.
C.....	86,77	86,81
H.....	7,28	7,28

Saponification du nitrile. — Traité par de la potasse alcoolique à l'ébullition pendant 24 heures ou chauffé à 100° avec de l'acide sulfurique à 90 pour 100, ce nitrile ne s'est pas saponifié. Aussi avons-nous eu recours à la saponifications en tubes, cellés, par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide acétique.

Nous avons préparé une série de tubes scellés contenant chacun 2^g de nitrile, 10^g d'acide chlorhydrique et 10^g d'acide acétique. On remarque que le nitrile n'est pas soluble à froid dans ce mélange. Dans une première expérience, nous avons chauffé pendant 24 heures à 180°. Le contenu des tubes était noir, et à l'ouverture, il y avait une légère pression, le gaz qui s'en dégageait était inflammable.

Après avoir repris le produit de la réaction par de l'eau et de l'éther, nous avons décanté la partie aqueuse et agité la solution éthérée avec de la soude étendue, qui lui a enlevé un acide qui, purifié, fond à 166°.

La solution éthérée, décolorée par du noir animal, a fourni par évaporation des cristaux opaques fondant à 109°-110°. Les eaux mères décantées laissent déposer d'autres cristaux fondant à 162°-163°.

Dans une seconde expérience, où nous avons chauffé les tubes 12 heures seulement à 180°, la quantité d'acide obtenu était plus faible et la partie fondant à 109°-110° plus forte.

En résumé, cette réaction nous a donné les trois produits suivants :

- 1^o Un produit acide soluble dans la soude, F. 166°;
- 2^o Un produit neutre, F. 162°-163°;
- 3^o Un produit neutre, F. 109°-110°.

Produit fondant à 166°. — Il se présente sous la forme de petites aiguilles blanches, solubles dans l'éther, l'alcool et la benzine, moins solubles dans l'éther de pétrole, insolubles dans l'eau froide, solubles dans la soude et les carbonates alcalins.

Il a donc toutes les propriétés d'un véritable acide.

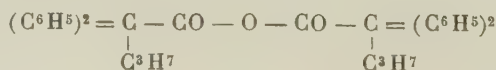
Analyse. — Substance, 0^g,2190; CO², 0^g,6447; H²O, 0^g,1424.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁸ O ² .
C.	80,29	80,31
H.	7,23	7,09

Nous nous trouvons donc bien en présence de l'acide isopropyldiphénylacétique ou acide 2-2.diphényl-3-méthylbutanoïque, produit normal de la réaction. Bien qu'il ait la même composition et le même poids moléculaire, cet acide n'est donc pas identique à l'acide C¹⁷H¹⁸O² fondant à 173° que nous avions l'espoir d'obtenir. Le mélange des cristaux fond, en effet, vers 140°.

Produit fondant à 162-163°. — Il se présente sous la forme de cristaux incolores, solubles dans l'éther, l'alcool et l'éther de pétrole, insolubles dans l'eau, dans la soude à froid, solubles à chaud dans les lessives alcalines.

L'analyse assigne à ce composé la formule brute C³⁴H³⁴O³, formule correspondant à celle d'un anhydride de l'acide précédent.



Analyse. — Substance, 0^g,1801; CO², 0^g,5450; H²O, 0^g,1227.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ³⁴ H ³⁴ O ³ .
C.....	82,53	82,85
H.....	7,53	7,16

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons dissous cet anhydride à chaud dans de la potasse, puis nous l'avons précipité par un acide. Le produit qui se dépose n'est pas le même que le produit initial. Il fond à 166°, est soluble à froid dans les alcalis et possède toutes les propriétés de l'acide isopropyldiphénylacétique avec lequel il est identique.

Produit fondant à 110°. — Il se présente sous la forme de gros prismes moins solubles que le produit précédent dans les solvants organiques, ce qui nous a permis de les séparer facilement, insolubles dans l'eau ainsi que dans la potasse aqueuse concentrée, même bouillante. Traité par de la potasse alcoolique à chaud, il se dissout, et cette solution alcoolique, étendue de beaucoup d'eau, n'a produit qu'un faible louche. Nous l'avons épuisée à l'éther qui a enlevé des traces d'un corps huileux, puis la solution alcaline a été décomposée par de l'acide sulfurique étendu.

Le produit s'est à nouveau précipité identique à lui-même.

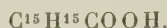
Analyses du produit fondant à 110°.

	I.	II.	III.	
Substance.....	0,1229	0,1501	0,2007	
CO ²	0,3599	0,4422	0,6051	
H ² O.....	0,0725	0,8884	0,1195	
Trouvé pour 100.				
	I.	II.	III.	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁶ O ² .
C.....	79,86	80,34	79,84	80,00
H.....	6,96	6,46	6,4	6,6

Cryoscopie. — Substance, 0^g,3505; benzène, 21^g,305; abaissement, 0^o,455.

Trouvé, M = 230,6. Calculé pour C¹⁶H¹⁶O², M = 240.

Nous pouvons donc lui attribuer la formule C¹⁶H¹⁶O². Nous avons essayé de préparer un sel d'argent de cet acide. Pour cela, nous avons dissous 1^g de ce produit dans de l'alcool contenant exactement la quantité de sodium nécessaire pour neutraliser un acide de formule



Traitée par de l'azotate d'argent, cette solution a fourni un précipité noir d'oxyde d'argent, ce qui semble démontrer que le sel s'hydrolyse facilement.

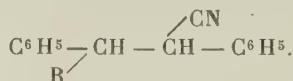
Nous n'avons pas poussé plus loin l'étude de ce composé.

SYNTHÈSE DE L'ACIDE 2,3-DIPHÉNYL-2-MÉTHYLBUTANOÏQUE.



Pour effectuer cette synthèse, nous nous sommes adressée au nitrile de l'acide α -phénylcinnamique, qu'on obtient si facilement par condensation de l'aldéhyde benzoïque avec le cyanure de benzyle en présence de soude ⁽¹⁾.

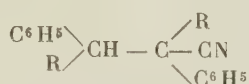
Comme l'a montré M. Kohler ⁽²⁾, quand on fait réagir une molécule d'un dérivé organomagnésien sur ce nitrile, le radical hydrocarboné se fixe non pas sur la fonction nitrile, mais sur l'atome de carbone du complexe non saturé qui se trouve en β par rapport à cette fonction. On obtient ainsi une molécule substituée et saturée, de la forme



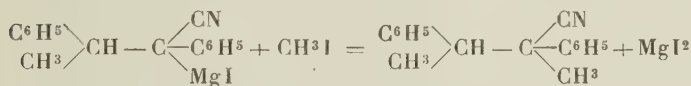
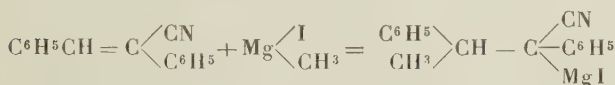
⁽¹⁾ Voir MEYER, *Ann. Chem.*, t. CCL, p. 124; FROST, *Ann. Chem.*, t. CCL, p. 157.

⁽²⁾ KOHLER, *Amer. Journ.*, t. XXXV, p. 393.

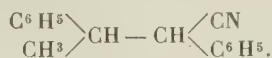
Le même savant a de plus montré, qu'en faisant agir sur le mélange du réactif magnésien et du nitrile une nouvelle molécule d'un iodure alcoolique, le radical de ce dernier se fixe sur le deuxième atome de carbone du groupement non saturé, sur celui qui est en α vis-à-vis de la fonction nitrile, de telle sorte qu'on obtient, finalement, le nitrile d'un acide α -phénylhydrocinnamique- α - β -dialcoylé.



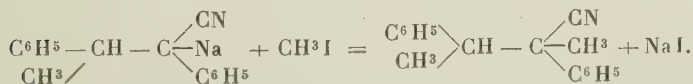
Grâce à cette réaction, deux méthodes se présentaient à nous pour préparer le nitrile et, partant, l'acide 2.3-diphényl-2-méthylbutanoïque. La première, consiste à traiter le nitrile non saturé d'abord par une molécule d'iodure de méthylmagnésien, puis à ajouter au mélange une nouvelle molécule d'iodure de méthyle



La seconde méthode consiste à préparer, toujours suivant le procédé Kohler, le nitrile de l'acide α -phényl- β -méthylhydrocinnamique



et à métyler ce dérivé par l'intermédiaire de l'amidure de sodium



Nous avons employé ces deux méthodes, et toutes les

deux nous ont donné le nitrile cherché qui, saponifié, nous a fourni l'acide dont nous nous proposons de faire la synthèse.

PRÉPARATION DU NITRILE
ET DE L'ACIDE α -PHÉNYL- β -METHYLHYDROCINNAMIQUE.

Pour préparer ce nitrile, nous avons opéré suivant les indications données par Kohler ⁽¹⁾ pour la préparation du nitrile α -phényl- β -éthylhydrocinnamique.

Dans une solution étherée d'iodure de méthylmagnésium ($1^{\text{mol}},25$), on introduit peu à peu le nitrile α -phénylcinnamique (1^{mol}) finement pulvérisé ⁽²⁾.

Après avoir chauffé au bain-marie pendant 3 heures, on décompose le produit de la réaction en le versant sur de la glace légèrement acidulée par de l'acide chlorhydrique. Il se dépose des cristaux, très peu solubles dans l'éther, et qu'on sépare par filtration. La solution étherée est ensuite convenablement lavée, puis décantée et séchée. Par évaporation, elle laisse de nouveau déposer de ces mêmes cristaux, et l'huile qui reste, fortement refroidie, (-50°) en donne encore une petite quantité. Purifié par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, ce produit se présente sous la forme de fines aiguilles blanches fusibles à 129° - 130° , distillant sans décomposition à 210° - 212° sous 16^{mm} , peu solubles dans l'éther, l'éther de pétrole, l'alcool à froid, plus solubles à chaud dans ces solvants.

Analyse. — Substance, $0^{\circ},2141$; CO_2 , $0^{\circ},6821$; H_2O , $0^{\circ},1356$.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{15}\text{N}$.
C.....	86,88	86,9
H.....	7,00	6,8

⁽¹⁾ KOHLER, *Amer. Journ.*, t. XXXVI, 1905, p. 177-195.

⁽²⁾ Ce nitrile n'est que très peu soluble dans l'éther.

Ce corps a donc bien la composition du nitrile cherché.

La partie huileuse, débarrassée des cristaux, distille sans décomposition à 188°-192° sous 13mm. A l'analyse elle nous fournit les mêmes nombres que le produit cristallisé.

Analyse. — Substance, 0^g,2126; CO², 0^g,6744; H²O, 0^g,1304.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁵ N.
C.....	86,45	86,9
H.....	6,8	6,8

Nous nous trouvons donc en présence de deux isomères du nitrile. Afin de fixer la nature de cette isomérisie, nous avons saponifié ces deux nitriles en les chauffant à 180° en tubes scellés, avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide acétique pendant 12 heures. Il n'y a pas eu de pression à l'ouverture du tube.

Le produit de la réaction a été repris par de l'éther et de l'eau, et la solution étherée a été agitée avec de la soude étendue, afin de lui enlever la partie acide. Les produits neutres restants sont en quantité insignifiante. La solution alcaline fut sursaturée par de l'acide sulfurique étendu, puis extraite à l'éther. Par évaporation nous avons obtenu un mélange de cristaux que nous avons séparés par cristallisation fractionnée. Dans les deux cas, nous avons trouvé un acide fondant à 180°-181°, et un autre acide fondant à 133°-134°. Le nitrile cristallisé nous a donné un peu plus d'acide fondant à 134°, alors que le nitrile liquide nous a donné en majeure partie de l'acide fondant à 181°.

A l'analyse, ces deux acides se sont montrés isomères.

Analyse du produit A fondant à 180°-181° :

Substance, 0^g,1924; CO², 0^g,5615; H²O, 0^g,1198.

Analyse du produit B fondant à 133°-134° :

Substance, 0^g,2146; CO², 0^g,6267; H²O, 0^g,1310.

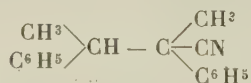
	Trouvé pour 100.		Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁶ O ² .
	Produit A.	Produit B.	
C.....	79,6	79,65	80,00
H.....	6,92	6,7	6,7

L'acide α -phényl- β -méthylhydrocinnamique, fondant à 181° se présente sous la forme de petites aiguilles peu solubles dans l'éther et l'alcool.

Son isomère, fondant à 134°, est plus soluble dans l'éther et l'alcool. De ce qui précède nous pouvons conclure que l'isomérisie des deux nitriles qui ont donné naissance à ces deux acides est une isomérisie stéréochimique.

Nos expériences et nos conclusions sont d'ailleurs conformes à celles de M. Kohler (1), qui a obtenu également, par l'action de l'iodure d'éthylmagnésium sur le nitrile α -phénylcinnamique, deux nitriles α -phényl- β -éthylhydrocinnamique; l'un liquide, distillant à 210° sous 20^{mm}, l'autre fondant à 115°, et donnant tous les deux par saponification le même mélange de deux acides α -phényl- β -éthylhydrocinnamique isomères fondant respectivement à 153° et 178°.

PRÉPARATION DU NITRILE
ET DE L'ACIDE α -PHÉNYL- α . β -DIMÉTHYLHYDROCINNAMIQUE



ou nitrile de l'acide diphényl-2.3-méthyl-2-butanoïque.

I. *Par la réaction de Kohler.* — Au mélange d'iodure de méthylmagnésium et de nitrile α -phénylcinnamique, tel qu'il a été préparé plus haut, on ajoute une nouvelle molécule d'iodure de méthyle. Il se manifeste une réaction assez vive; quand elle est calmée, on chauffe le produit pendant 4 heures, on décompose par de l'eau, on

(1) *Loc. cit.*

décante la solution étherée qu'on lave convenablement, on chasse l'éther, puis on distille le résidu sous pression réduite.

On obtient ainsi un liquide assez épais qui passe à 195°-196° sous 15^{mm}, qui ne cristallise pas et qui donne à l'analyse les chiffres exigés pour la formule C¹⁷H¹⁷N, qui est celle du nitrile cherché.

Analyse. — Substance, 0^g,1618; CO², 0^g,5157; H²O, 0^g,1032.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁷ N.
C.....	86,86	86,8
H.....	7,08	7,2

II. *Par méthylation directe du nitrile α -phényl- β -méthylhydrocinnamique.* — Nous avons traité le nitrile- α -phényl- β -méthylhydrocinnamique, cristallisé en solution dans le benzène anhydre, par l'amidure de sodium en quantité théorique.

Il ne s'est pas produit de réaction à froid, mais à l'ébullition l'ammoniac s'est dégagé en même temps que l'amidure entrainé en dissolution. Nous avons alors ajouté au mélange 1^{mol},25 d'iodure de méthyle. Il s'est manifesté une réaction vive avec dépôt presque immédiat d'iodure de sodium. Nous avons chauffé encore 2 heures, puis décomposé par de l'eau et lavé la solution benzénique comme d'ordinaire. Nous avons distillé le résidu sous pression réduite et avons ainsi obtenu une huile qui passe à 195°-196° sous 15^{mm} sans laisser de résidu appréciable. Comme le montre l'analyse, ce composé est identique à celui préparé par la méthode de Kohler.

Analyse. — Substance, 0^g,2561; CO², 0^g,8126; H²O, 0^g,1717.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁷ N.
C....	86,5	86,8
H.....	7,45	7,2

Saponification. — La saponification des deux nitriles a été faite en tube scellé avec un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique, en chauffant pendant 12 heures à 180°. Il n'y avait pas de pression à l'ouverture des tubes.

Les produits obtenus ont été identiques quelle que fût l'origine des nitriles. Dans les deux cas nous avons obtenu, un acide unique fondant à 181°-182°. Il se peut qu'il se forme une petite quantité d'un acide isomère, car les dernières eaux mères laissaient déposer l'acide fusible à 182° souillé d'une trace d'impureté qui abaissait son point de fusion à 167°.

Analyse. — Substance, 0^g,2095; CO₂, 0^g,6145; H₂O, 0^g,1322.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁸ O ² .
C.....	80,0	80,31
H.....	7,01	7,09

Bien qu'ayant la même composition que le produit cherché, cet acide ne s'est pas montré identique à celui obtenu par oxydation du produit de déshydratation du pseudobutyl-diphényl carbinol. Les cristaux de ces deux acides, préalablement pulvérisés et mélangés, fondent à 150° environ.

Nous avons borné là nos recherches d'identification, et avons l'intention de les continuer dès que nous aurons une certaine quantité de notre acide fondant à 173°.

CONCLUSIONS.

Dans la première Partie de notre travail nous avons étudié l'action des dérivés organomagnésiens sur les triacylacétophénonés. Nous avons montré que cette réaction se passe, dans la plupart des cas, normalement et conduit aux alcools tertiaires correspondants.

En partant de la triméthylacétophénone nous avons ainsi obtenu les carbinols suivants :

- 1° Le phényl-2-diméthyl-3.3-butanol-2;
- 2° Le phényl-3-diméthyl-2.2-pentanol-3;
- 3° Le diphenyl-3.4-diméthyl-2.2-butanol-3;
- 4° Le diphenyl-1.1-diméthyl-2.2-propanol-1;
- 5° Le phényl-1-anisyl-1-diméthyl-2.2-propanol-1;
- 6° Le phényl-1-phénétyl-1-diméthyl-2.2-propanol-1.

En partant de la diéthylméthylacétophénone, nous avons préparé les alcools tertiaires suivants :

- 7° Le phényl-2-éthylméthyl-3.3-pentanol-2;
- 8° Le diphenyl-1.1-éthylméthyl-3.3-butanol-1;
- 9° Le diphenyl-1.2-éthylméthyl-3.3-pentanol-2.

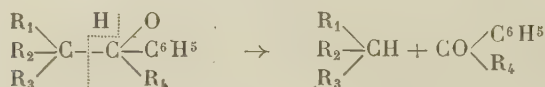
Enfin, la triéthylacétophénone nous a conduite aux carbinols suivants :

- 10° Le phényl-2-diéthyl-3.3-pentanol-2;
- 11° Le diphenyl-1.1-diéthyl-3.3-butanol-1.

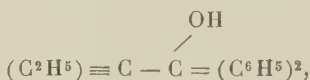
Alors que les iodures de méthyl- et d'éthylmagnésium réagissent sur la triméthylacétophénone en donnant naissance aux méthyl- et éthylpseudobutylphénylcarbinols, l'iodure de propyle et d'isopropylmagnésium ne se condensent pas et jouent le rôle de réducteurs vis-à-vis de cette cétone en la transformant en alcool secondaire.

Dans la deuxième Partie de ce travail, nous nous sommes attachée à l'étude de la déshydratation des carbinols précédemment cités. Nous avons fixé les conditions expérimentales qui nous permettent d'obtenir ces carbures avec les meilleurs rendements; nous avons montré, qu'alors qu'un mélange d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle conduit (sauf pour le diphenyl-1.1-diéthyl-2.2-butanol-1) quantitativement au produit de

déshydratation, l'action de la chaleur seule détermine le même phénomène, mais avec des rendements moindres, par suite d'une réaction secondaire qui se produit : réaction de scission de la molécule.

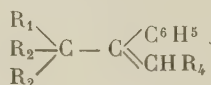


Cette réaction, qui passe inaperçue pour les premiers termes de la série, devient de plus en plus importante, quand R₄ est un radical phénylé et quand radicaux R₁, R₂, R₃ s'alourdissent. Ainsi pour l'alcool



cette réaction secondaire devient réaction principale, car quel que soit le procédé de déshydratation employé, cet alcool donne quantitativement du triéthylméthane et de la benzophénone.

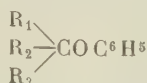
L'étude des produits obtenus dans l'oxydation du carbure nous a permis d'établir la formule de constitution des carbures suivants, qui répondent à la formule générale



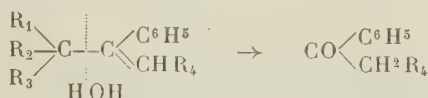
- 1° Phényl-2-diméthyl-3.3-butène-1 ;
- 2° Phényl-3-diméthyl-2.2-pentène-3 ;
- 3° Diphenyl-3.4-diméthyl-2.2-butène-3 ;
- 4° Phényl-2-éthylméthyl-3.3-pentène-1 ;
- 5° Diphenyl-1.2-éthylméthyl-3.3-pentène-2 ;
- 6° Phényl-2-diéthyl-3.3-pentène-1.

Il est cependant à remarquer, que l'oxydation de ces

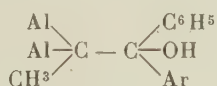
carbures nous a souvent donné, à côté de la cétone



produit normal de la réaction des quantités notables de la cétone : $R_4 \text{ CH}^2 \text{ CO C}^6\text{H}^5$, dont la formation peut s'expliquer en admettant une hydratation de la molécule avec rupture subséquente



L'étude des produits de déshydratation des carbinols de formule générale



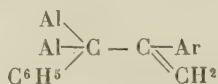
- 1° Diphenyl-1.1-diméthyl-2.2-propanol-1;
- 2° Phényl-1-anisyl-1-diméthyl-2.2-propanol-1;
- 3° Phényl-1-phénéthyl-1-diméthyl-2.2-propanol-1;
- 4° Diphenyl-1.2-éthylméthyl-3.3-pentanol-2.

nous a conduite à admettre que le produit de la déshydratation est constitué par le mélange d'un carbure possédant le groupement $\begin{array}{c} \text{Ar} \diagup \\ \text{C}^6\text{H}^5 \diagdown \end{array} \text{C} =$ et d'un carbure provenant d'une migration phénylique et possédant le groupement $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \diagup \\ \text{C}^6\text{H}^5 \diagdown \end{array} \text{C} =$.

En supposant la formation d'une chaîne triméthylée, nous aurions les deux formules



D'autre part, si l'on envisage une migration phénylique sans formation d'une chaîne triméthylénique, on peut concevoir la formule

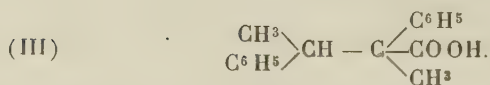
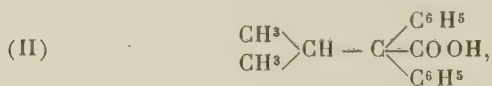
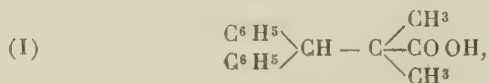


qui peut également expliquer la formation de la cétone $\text{CH}^3\text{CO C}^6\text{H}^5$ parmi les produits d'oxydation, mais ne permet pas de concevoir la formation de la cétone



Dans la troisième Partie de ce travail nous avons cherché à effectuer la synthèse d'un acide répondant à la formule brute $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}^2$, que nous avons trouvé parmi les produits d'oxydation du carbure, provenant de la déshydratation du pseudobutyldiphénylcarbinol.

Pour des raisons théoriques, nous pensions qu'il pouvait posséder l'une des trois formules suivantes :



L'acide représenté par la formule (I) était déjà connu et ne possédait pas les constantes physiques de l'acide cherché. Les synthèses des acides (II) et (III) que nous avons effectuées ne nous ont pas conduite à l'acide que nous désirions obtenir. Au cours de ces synthèses, nous avons cependant été amenée à observer des faits intéressants; nous avons vu, par exemple, que le chlorure de l'acide diphenylacétique se condensait avec le benzène en

présence du chlorure d'aluminium pour donner, suivant les conditions de l'expérience, de la diphénylacétophénone, ou sa forme énolique, le triphénylvinylcarbinol.

Nous avons également montré que le nitrile de l'acide diphénylacétique se laissait facilement soder au moyen de l'amidure de sodium, et que le dérivé sodé ainsi obtenu, réagissait sur les iodures alcooliques pour donner les nitriles alcoyldiphénylacétiques.

Au cours de ces synthèses nous avons préparé les composés suivants, qui n'étaient pas encore connus :

- 1° Nitrile de l'acide isopropyldiphénylacétique ;
- 2° Acide isopropyldiphénylacétique ;
- 3° Anhydride de l'acide isopropyldiphénylacétique ;
- 4° Nitriles de l'acide α -phényl- β -méthylhydrocinnamique, deux isomères, l'un liquide, l'autre cristallisé fondant à 130° ;
- 5° Acides α -phényl- β -méthylhydrocinnamique, deux isomères fondant : l'un à 134°, l'autre à 181° ;
- 6° Nitrile de l'acide α -phényl- α . β -diméthylhydrocinnamique.
- 7° Acide α -phényl- α . β -diméthylhydrocinnamique.

Enfin, nous avons complété ce travail en prenant les réfractions moléculaires de tous les alcools et des carbures qui en dérivent.

Vu et approuvé :

Paris, le 23 janvier 1913.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer .

Paris, le 23 janvier 1913.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Différences de potentiel (Théorie de Nernst).

Vu et approuvé :

Paris, le 23 janvier 1913.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 23 janvier 1913.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.

51425 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.
Quai des Grands-Augustins, 55.
